



HAL
open science

Transfert et évolution géochimique de la pollution métallique en bassin versant urbain

Stephane Garnaud

► **To cite this version:**

Stephane Garnaud. Transfert et évolution géochimique de la pollution métallique en bassin versant urbain. Planète et Univers [physics]. Ecole des Ponts ParisTech, 1999. Français. NNT : 1999ENPC9916 . pastel-00000070

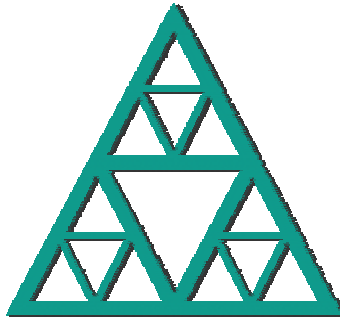
HAL Id: pastel-00000070

<https://pastel.hal.science/pastel-00000070v1>

Submitted on 10 Sep 2010

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Mémoire de thèse présenté pour l'obtention du titre de
DOCTEUR DE L'ECOLE NATIONALE DES PONTS ET CHAUSSEES
Spécialité : Sciences et Techniques de l'Environnement

**TRANSFERT ET EVOLUTION GEOCHIMIQUE DE
LA POLLUTION METALLIQUE EN BASSIN
VERSANT URBAIN**

par

Stéphane GARNAUD

Thèse soutenue le 12 Juillet 1999 devant le jury composé de :

M. Jean-Louis COLIN	Président
M. Daniel THEVENOT	Directeur de Thèse
M. Michel DESBORDES	Rapporteur
M. Michel ASTRUC	Rapporteur
M. J. Bryan ELLIS	Examineur
M. Ghassan CHEBBO	Examineur
M. Jean-Marie MOUCHEL	Examineur



TRANSFERT ET EVOLUTION GEOCHIMIQUE DE LA POLLUTION METALLIQUE EN BASSIN VERSANT URBAIN



Plan du mémoire



Introduction



Chapitre I: Contexte expérimental et validation des méthodes analytiques



Chapitre II: Retombées atmosphériques de métaux traces et d'ions majeurs en région parisienne



Chapitre III: Dépôts de rue



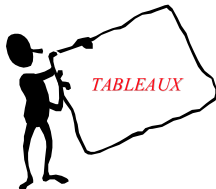
Chapitre IV: Eaux de ruissellement urbaines et eaux transitant à l'exutoire d'un réseau d'assainissement unitaire



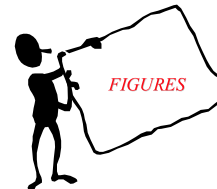
Chapitre V: Origines de la pollution métallique en milieu urbain et transfert des métaux traces en réseau d'assainissement unitaire



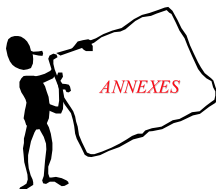
Conclusion générale et perspectives



Liste des Tableaux



Liste des Figures



Liste des Annexes



Publications

RESUME

La réduction de la pollution des eaux pluviales urbaines est un enjeu environnemental majeur depuis une trentaine d'années. Des rejets urbains divers sont transportés dans la ville via le cheminement de l'eau pour rejoindre le milieu naturel. Le développement de la connaissance et de la compréhension des processus physico-chimiques mis en jeu lors du transport de différents polluants est indispensable pour une meilleure gestion du traitement des eaux pluviales (en amont comme en aval). Dans le but de caractériser et de comprendre le transport et l'évolution des formes chimiques des métaux traces en milieu urbain, deux programmes de recherche se sont associés : le "Bassin Versant Urbain Expérimental" et le "PIREN-Seine". Un bassin versant expérimental a été choisi et équipé dans le quartier du Marais à Paris afin d'étudier le transfert de la pollution métallique depuis l'atmosphère jusqu'à l'exutoire, par temps sec et par temps de pluie. Ce bassin versant de 42 hectares, imperméabilisé à 90 % et dont les eaux sont drainées par un réseau d'assainissement unitaire, est caractéristique d'un centre ville ancien. Son dispositif de collecte à plusieurs niveaux du cheminement de l'eau (atmosphère, toitures, cours internes, chaussées, exutoire) est unique en son genre. Les métaux traces ont été analysés de Mai 1996 à octobre 1997, période pendant laquelle 20 événements pluvieux ont été interceptés.

Les concentrations totales et dissoutes, les teneurs, les répartitions entre les phases dissoute et particulaire et les flux de cadmium, de cuivre, de plomb et de zinc présentent une évolution significative entre l'amont et l'aval de ce bassin versant ainsi qu'une variabilité importante. Au niveau du compartiment atmosphérique, les métaux traces sont principalement déposés par voie sèche (de l'ordre de 80 %) et sont transportés par la pluie sous forme dissoute (de 65 à 95 %). La nature et les caractéristiques de chaque surface urbaine influent sur la charge métallique des eaux ruisselées. Les eaux de ruissellement des toitures présentent les concentrations métalliques totales les plus élevées : elles sont fortement contaminées du fait d'une dissolution partielle des matériaux du toit et de la descente de gouttière due à l'acidité de la pluie. A l'exutoire du bassin versant, après transport dans le réseau d'assainissement, les concentrations métalliques totales diminuent par rapport à celles mesurées dans les eaux de ruissellement de toitures et la forme métallique particulaire devient majoritaire (de l'ordre de 90 %). Ce phénomène s'accompagne d'une stabilisation des formes métalliques et tend ainsi à diminuer ainsi la labilité des métaux particuliers en aval de ce bassin versant.

A l'échelle de l'événement pluvieux, les eaux de ruissellement sont la principale source de métaux sur ce bassin versant. Les bilans de masses entrées / sortie (métaux dissous et particuliers) démontrent que le réseau d'assainissement est un lieu où se produisent des processus physico-chimiques nombreux et rapides. La pluie provoque l'érosion d'une fraction des dépôts constitués dans les collecteurs et contribue ainsi à la pollution métallique globale mesurée en aval du bassin versant. D'autre part, une fraction de ces mêmes dépôts, que nous n'avons pu encore identifier, se comporte comme un puits à métaux traces. Des réactions d'adsorption, de précipitation ou encore de complexation sur les particules en suspension ou sur les stocks eux-mêmes pourraient expliquer ce phénomène.

Mots clés : Métaux traces, Retombées atmosphériques, Eaux de ruissellement, Réseau unitaire, Dépôts, Labilité, Sources, Ions majeurs, Paris

ABSTRACT

For thirty years, reduction of urban stormwater pollution is a large environmental concern. Within the city, various urban emissions are carried by water runoff towards receiving bodies such as rivers. Knowledge's development and a better understanding of this transport for some pollutants are necessary for a better urban stormwater management. Thus two french research programs, the "Experimental Urban Catchment" and the "PIREN-Seine", tried jointly to characterize the trace metals transport mechanisms and the evolution of their biogeochemical speciation. An experimental urban catchment was chosen and equiped in the Le Marais district in Paris in order to study the metallic pollution transfer from the atmosphere to the catchment outlet both by dry and wet weather. This 42 ha catchment, impervious at 90 %, with a combined sewer network, is typical of an old town centre. Its measurement network (atmospheric fallout, roofs, courtyards, streets and catchment outlet) is probably unique. Trace metals were investigated during 16 months, from May 1996 to October 1997, and 20 rain events were intercepted.

Bulk and dissolved concentrations, dissolved / particular distribution, and fluxes of cadmium, copper, lead and zinc show a significant evolution in the catchment area from up-to downstream, as well as a great temporal variability. Trace metals are predominantly deposited by dry fallout (about 80 %), et mainly dissolved in rainwater (from 65 to 95 %). Metallic runoff loads depend on the nature and characteristics of each urban surface. Trace metals concentrations in roof runoff were greater than any other site. Roof runoff are heavily contaminated because of a corrosion of the roof and gutter materials. At the catchment outlet, after transport within the sewer, bulk metal concentrations decrease (compared to roof runoff), and their become mostly particular. Moreover, the speciation distribution of particulate metals shows a decrease of metals lability.

At the scale of a rain event, roof runoff is the main trace metals source. Moreover, inlet / outlet metallic mass balances show that a few quick physico-chemical processes take place in the combined sewer during a rain event. On one hand, runoff erodes of sewer sediments and contribute to the wet weather pollution measured at the catchment outlet. On the other hand, a part of theses sewer sediments (not identified at present) seems to be a metal well. Some reactions (adsorption, precipitation, or complexation) between the dissolved metals and the sewer suspended particles sediments may control this mechanism.

Key words : Trace metals, Atmospheric fallout, Stormwater runoff, Combined sewer, Sediments, Lability, Sources, Major ions, Paris



TRANSFERT ET EVOLUTION GEOCHIMIQUE DE LA POLLUTION METALLIQUE EN BASSIN VERSANT URBAIN



Plan du mémoire



Introduction



Chapitre I: Contexte expérimental et validation des méthodes analytiques



Chapitre II: Retombées atmosphériques de métaux traces et d'ions majeurs en région parisienne



Chapitre III: Dépôts de rue



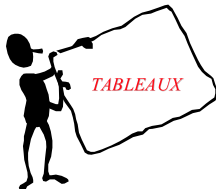
Chapitre IV: Eaux de ruissellement urbaines et eaux transitant à l'exutoire d'un réseau d'assainissement unitaire



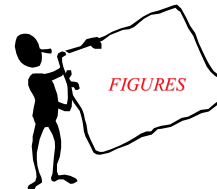
Chapitre V: Origines de la pollution métallique en milieu urbain et transfert des métaux traces en réseau d'assainissement unitaire



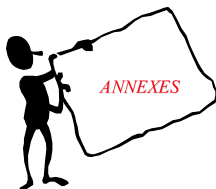
Conclusion générale et perspectives



Liste des Tableaux



Liste des Figures



Liste des Annexes



Publications

SOMMAIRE

Introduction	11
Chapitre I : Contexte expérimental et validation des méthodes analytiques	19
I.1 – DESCRIPTION DU SITE D'ETUDE ET DES PRELEVEMENTS	21
I.1.1 – Bassin Versant Urbain Expérimental (BVUE) : présentation du site	21
I.1.2 – Prélèvements effectués sur le bassin versant du Marais à Paris	22
<i>I.1.2.1 – Retombées atmosphériques</i>	24
<i>I.1.2.2 – Dépôts accumulés sur les rues</i>	30
<i>I.1.2.3 – Dépôts en réseau d'assainissement</i>	32
<i>I.1.2.4 – Eaux de ruissellement</i>	34
<i>I.1.2.5 – Exutoire</i>	36
I.1.3 – Paramètres analysés	37
I.2 – PROTOCOLE D'ANALYSE DES METAUX TRACES	37
I.2.1 – Mesure des métaux traces : la Spectrophotométrie d'Absorption Atomique	37
<i>I.2.1.1 – Principe</i>	37
<i>I.2.1.2 – Conditions analytiques</i>	38
<i>I.2.1.3 – Préparation des gammes étalons</i>	39
<i>I.2.1.4 – Courbes d'étalonnage et évolution dans le temps</i>	40
<i>I.2.1.5 – Validation</i>	42
<i>I.2.1.6 – Conclusions</i>	43
I.2.2 – Choix du protocole d'analyse des échantillons du BVUE	43
<i>I.2.2.1 – Synthèse bibliographique des procédures employées dans la détermination des métaux traces</i>	43
<i>I.2.2.2 – Analyse des métaux dissous</i>	47
<i>I.2.2.3 – Détermination de la masse minimale de particules nécessaire à l'analyse des métaux</i>	49

I.2.2.4 – <i>Choix de la méthode de digestion acide</i>	52
I.2.2.5 – <i>Intérêt de l'évaporation des échantillons liquides avant la digestion acide</i>	59
I.2.2.6 – <i>Validation du protocole d'analyse des métaux particuliers ou bruts</i>	59
I.2.2.7 – <i>Conclusions</i>	62
I.2.3 – Spéciation des métaux particuliers	63
I.2.3.1 – <i>Justification</i>	63
I.2.3.2 – <i>Synthèse bibliographique sur les méthodes de spéciation géochimique</i>	64
I.2.3.3 – <i>Protocole utilisé lors de ce travail</i>	71
I.2.3.4 – <i>Validation du protocole</i>	72
I.2.3.5 – <i>Conclusions</i>	75
I.3 – CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE DES ECHANTILLONS URBAINS	76
I.3.1 – Mesure des Matières en Suspension (MES)	76
I.3.2 – Mesure des concentrations ioniques	76
I.3.2.1 – <i>Chromatographie ionique</i>	76
I.3.2.2 – <i>Alcalinité : titre alcalimétrique (TA) et titre alcalimétrique complet (TAC)</i>	79
I.3.3 – Mesure de la granulométrie fine : Coulter Counter	80
I.3.3.1 – <i>Principe</i>	80
I.3.3.2 – <i>Pré-traitement et protocole de la mesure</i>	81
I.3.3.3 – <i>Préparation des échantillons</i>	81
I.4 – INCERTITUDES SUR LA MESURE DE METAUX TRACES	82
I.4.1 – Objectif	82
I.4.2 – Incertitude sur l'analyse des métaux totaux et dissous	82
I.4.2.1 – <i>Métaux totaux</i>	82
I.4.2.2 – <i>Métaux dissous</i>	84
I.4.3 – Autres incertitudes	85
I.4.4 – Incertitude globale	86
I.4.5 – Conclusions	88
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE I	89

Chapitre II : Retombées atmosphériques de métaux traces et d'ions majeurs en région parisienne	95
II.1 – IMPORTANCE ENVIRONNEMENTALE	97
II.2 – COMPARAISON ENTRE LES METHODES D'ECHANTILLONNAGE DES RETOMBEES ATMOSPHERIQUES A PARIS	101
II.3 – CONCENTRATIONS ET TENEURS METALLIQUES DANS LES RETOMBEES ATMOSPHERIQUES SECHES ET HUMIDES	103
II.3.1 – Concentrations métalliques dans les eaux de pluie en région parisienne	104
II.3.2 – Teneurs métalliques des particules contenues dans les retombées sèches et humides à Paris	104
II.3.3 – Evolution temporelle des teneurs métalliques dans les retombées sèches à Paris	106
<i>II.3.3.1 – Influence de la direction et de la vitesse des vents</i>	108
<i>II.3.3.2 – Relation avec l'indice global de pollution atmosphérique</i>	111
II.4 – FLUX METALLIQUES ATMOSPHERIQUES SECS, HUMIDES ET TOTAUX EN REGION PARISIENNE	134
II.5 – PHYSICO-CHIMIE DES RETOMBEES ATMOSPHERIQUES : ELEMENTS MAJEURS ET GRANULOMETRIE	161
II.5.1 – Problématique	161
II.5.2 – Caractérisation chimique des retombées atmosphériques	162
<i>II.5.2.1 – Balance ionique</i>	162
<i>II.5.2.2 – Acidité des pluies</i>	163
<i>II.5.2.3 – Concentrations ioniques dans les eaux de pluie</i>	165
<i>II.5.2.4 – Cas particulier des retombées sèches</i>	171
<i>II.5.2.5 – Flux ioniques secs, humides et totaux</i>	173
<i>II.5.2.6 – Conclusions</i>	179
II.5.3 – Granulométrie des retombées atmosphériques	180
II.6 – CONCLUSION GENERALE : ORIGINE DES METAUX TRACES A PARIS	185
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE II	187
Chapitre III : Dépôts de rue	195
III.1 – RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES	197

III.1.1 – Sources du dépôt de rue	197
III.1.2 – Caractéristiques granulométriques	198
III.1.3 – Masses déposées	199
III.1.4 – Teneurs métalliques du dépôt de rue	200
III.1.5 – Influence du nettoyage de la voirie	202
III.2 – LES DEPOTS DE RUE : CAS DU BASSIN VERSANT URBAIN EXPERIMENTAL DU MARAIS A PARIS	203
III.2.1 – Objectifs	203
III.2.2 – Mise au point d'une méthode d'échantillonnage : caractérisation et variabilité des dépôts de rue à l'échelle d'un tronçon	204
III.2.2.1 – Méthode d'échantillonnage	204
III.2.2.2 – Caractérisation et variabilité des dépôts de chaussée, de caniveau et de trottoir au sein de la rue de Béarn à Paris	205
III.2.2.3 – Comparaison avec une autre technique de prélèvement des dépôts de rue	206
III.2.3 – Variabilité des dépôts de rue à l'échelle du bassin versant du Marais	208
III.2.4 – Rôle du nettoyage de la voirie	210
III.3 – CONCLUSIONS	212
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE III	213
Chapitre IV : Eaux de ruissellement urbaines et eaux transitant à l'exutoire d'un réseau d'assainissement unitaire	237
IV.1 – OBJECTIFS	239
IV.2 – EAUX DE TEMPS SEC : CARACTERISTIQUES ET FLUX METALLIQUES SUR LE BASSIN VERSANT URBAIN EXPERIMENTAL DU MARAIS A PARIS	240
IV.2.1 – Caractéristiques générales des eaux usées	240
IV.2.2 – Activité domestique	241
IV.2.3 – Nettoyage de la voirie	242
IV.2.4 – Activités professionnelles	244
IV.2.5 – Eaux claires	244
IV.2.6 – Eaux usées prélevées à l'exutoire : caractéristiques et variabilité	245

IV.2.6.1 – Concentrations métalliques totales	245
IV.2.6.2 – Répartition de la pollution métallique de temps sec entre les fractions dissoute et particulaire	247
IV.2.6.3 – Teneurs métalliques	248
IV.2.6.4 – Evolution des flux : variations journalière, hebdomadaire et saisonnière	249
IV.2.7 – Conclusions : d'où proviennent les métaux par temps sec ?	252
IV.3 – EAUX DE TEMPS DE PLUIE : CARACTERISATION ET TRANSPORT DES METAUX TRACES AU NIVEAU DU BASSIN VERSANT DU MARAIS	256
IV.3.1 – Caractéristiques des événements pluvieux étudiés	257
IV.3.2 – Concentrations métalliques dans les eaux de temps de pluie	257
IV.3.2.1 – Rappels sur les prélèvements effectués	257
IV.3.2.2 – Concentrations métalliques totales : comparaison avec l'eau de pluie et les eaux de temps sec	258
IV.3.2.3 – Variabilité des concentrations totales en fonction du site de mesure	262
IV.3.2.4 – Conclusions	265
IV.3.3 – Répartition de la pollution métallique entre les phases dissoute et particulaire	266
IV.3.4 – Teneurs métalliques des particules des eaux de ruissellement	268
IV.3.5 – Synthèse et conclusions	270
IV.4 – COMPOSITION IONIQUE DES EAUX PRELEVEES PAR TEMPS DE PLUIE	285
IV.4.1 – Qualité des résultats obtenus	285
IV.4.2 – Ordres de grandeur des concentrations ioniques	286
IV.4.2.1 – Anions majeurs	286
IV.4.2.2 – Cations majeurs	288
IV.4.3 – Ions majeurs : éléments traceurs des eaux urbaines ?	291
IV.4.4 – Conclusions	292
IV.5 – SPECIATION GEOCHIMIQUE DES METAUX PARTICULAIRES TRANSPORTES PAR TEMPS SEC ET PAR TEMPS DE PLUIE EN MILIEU URBAIN	292
IV.6 – CONCLUSIONS : TRANSPORT DES METAUX TRACES EN BASSIN VERSANT URBAIN	311
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE IV	316

Chapitre V : Origines de la pollution métallique en milieu urbain et transfert des métaux traces en réseau d'assainissement unitaire	323
V.1 – OBJECTIFS	325
V.2 – CONTRIBUTION DES DIFFERENTES SOURCES A LA POLLUTION METALLIQUE	325
V.2.1 – Contribution de l'atmosphère à la pollution des eaux de ruissellement	325
V.2.2 – Contribution des différentes sources à la pollution mesurée à l'exutoire	330
V.3 – TRANSFERT DES METAUX TRACES EN RESEAU D'ASSAINISSEMENT UNITAIRE : CAS PARTICULIER DU BASSIN VERSANT DU MARAIS A PARIS	364
V.3.1 – Caractérisation des dépôts en réseau d'assainissement unitaire	364
V.3.1.1 – Classification des dépôts	364
V.3.1.2 – Teneurs métalliques dans les dépôts du réseau d'assainissement unitaire du Marais à Paris	365
V.3.2 – Devenir des métaux traces issus des eaux de ruissellement lors de leur transfert en réseau d'assainissement unitaire	366
V.3.2.1 – Problématique	366
V.3.2.2 – Transfert des métaux traces en réseau unitaire : apport de la connaissance des charges érodées	368
V.3.3 – Conclusions	371
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE V	373
Conclusion générale et perspectives	375



TRANSFERT ET EVOLUTION GEOCHIMIQUE DE LA POLLUTION METALLIQUE EN BASSIN VERSANT URBAIN



Plan du mémoire



Introduction



Chapitre I: Contexte expérimental et validation des méthodes analytiques



Chapitre II: Retombées atmosphériques de métaux traces et d'ions majeurs en région parisienne



Chapitre III: Dépôts de rue



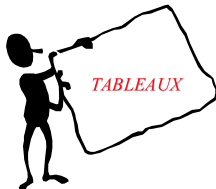
Chapitre IV: Eaux de ruissellement urbaines et eaux transitant à l'exutoire d'un réseau d'assainissement unitaire



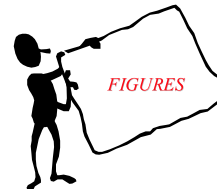
Chapitre V: Origines de la pollution métallique en milieu urbain et transfert des métaux traces en réseau d'assainissement unitaire



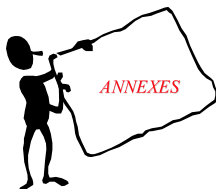
Conclusion générale et perspectives



Liste des Tableaux



Liste des Figures



Liste des Annexes



Publications

INTRODUCTION

Depuis plusieurs années déjà, les centres villes se caractérisent par un développement industriel à proximité des grandes agglomérations, une hausse du trafic automobile et une croissance démographique sensible. En association avec ce développement, la production de déchets divers (ménagers ou industriels), les émissions polluantes dans l'atmosphère (industries, automobiles), les rejets au milieu naturel par temps de pluie (RUTP) ont vu leurs quantités augmentées (leur qualité se dégradant) provoquant des problèmes sanitaires et environnementaux préoccupants. Le gouvernement français, en particulier le Ministère de l'Environnement, a pris des mesures afin de gérer et de limiter ces rejets polluants, au travers de lois sur les compartiments environnementaux les plus concernés (loi sur l'Eau de 1992, directives européennes sur la gestion de la pollution atmosphérique et sur la gestion des déchets). Parmi tous ces problèmes, ceux directement liés à la pollution et à l'évacuation des eaux de temps pluie restent majeurs, ceux concernant les pollutions atmosphériques le devenant. En effet, ils posent des problèmes vis à vis de la gestion et de l'entretien des réseaux d'assainissement (unitaire ou séparatif), du fonctionnement et de la conception des stations d'épuration (STEP), mais également de la qualité de la ressource en eau naturelle destinée à la production d'eau potable, du fait de la détérioration du milieu récepteur. Paris intra-muros, ainsi que l'ensemble de son agglomération, est un exemple type d'un centre ville urbain dense dont les différentes activités ont un impact significatif sur la qualité de son environnement proche, notamment sur la Seine et sur la qualité de l'air. Les effets néfastes pour ce fleuve sont frappants par temps de pluie à cause d'une saturation des stations d'épuration (ne pouvant pas traiter l'ensemble des eaux pluviales polluées) et du réseau d'assainissement unitaire (liée au taux d'imperméabilisation élevé des surfaces de ruissellement). Les polluants associés sont de nature de plus en plus diverses (matière organique, particules, gaz, micro-polluants organiques et minéraux, pesticides ...) rendant leur gestion d'autant plus difficile. L'étude à l'aval des réseaux d'assainissement (entrée et sortie de STEP, rivières, déversoirs d'orage et bassins de rétention) est insuffisante, la gestion des eaux pluviales devant également s'exercer à l'amont des bassins versants. Malgré cette importance, la connaissance des eaux pluviales urbaines (eaux de pluie, eaux de ruissellement, eaux transitant dans les réseaux d'assainissement par temps sec et par temps de pluie) reste partielle en région parisienne.

C'est pourquoi, en 1992, les Agences de l'Eau, la Ville de Paris, le Comité Inter Agences, le Conseil Régional d'Ile-de-France, le Conseil Scientifique et Technique des Bassins Versants de Recherche Expérimentaux (CST – BVRE), le Laboratoire Central des Ponts et Chaussées (LCPC) et l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées (ENPC) ont financé un vaste programme de recherche scientifique et technique intitulé "**Génération et Transport de la Pollution des Rejets Urbains de Temps de Pluie en Réseau d'Assainissement Unitaire**". Sur un bassin versant urbain expérimental, situé en centre ville et drainé par un réseau d'assainissement unitaire, des équipements

ont été mis en place afin d'étudier la pollution des eaux pluviales aux différents niveaux du cycle de l'eau (Matières En Suspension, Matières Volatiles en Suspension, Demande Biochimique en Oxygène, Demande Chimique en Oxygène, Cadmium, Cuivre, Plomb, Zinc et hydrocarbures). Les objectifs poursuivis à travers ce travail sont de trois ordres :

- ⇒ évaluer, sur un site unique, la contribution des différentes sources à la pollution globale des eaux de temps de pluie ;
- ⇒ caractériser finement la pollution dissoute et particulaire issue de chaque source ;
- ⇒ étudier les mécanismes de formation et de transfert de cette pollution en surface et dans le réseau d'assainissement unitaire.

A ce projet initial s'est associé un autre programme de recherche : le **PIREN-Seine** (CNRS – GDR 1047, programme qui a débuté en 1989). Ce dernier a pour principaux objectifs de mesurer, d'analyser et de modéliser le fonctionnement de la rivière Seine. Le groupe de travail "Bassins Versant Urbains" complète l'étude précédente à travers la mesure et la caractérisation de la pollution métallique apportée par les retombées atmosphériques sèches et humides, la spéciation géochimique des métaux traces, l'analyse des différentes formes d'hydrocarbures, l'évaluation des stocks accumulés sur la voirie et l'analyse des composés organiques volatils.

C'est au niveau de ces deux programmes de recherche que ce travail de thèse s'insère avec pour particularité l'étude des métaux traces. Des analyses physico-chimiques complémentaires des eaux pluviales urbaines (anions et cations majeurs, pH, MES et granulométrie) ont été effectuées pour mieux comprendre et expliquer le comportement des métaux traces. Les objectifs de ce travail ont été multiples :

- ⇒ la mise au point et la validation d'un protocole d'analyse des métaux traces (dissous, totaux et particulaires) contenus dans les eaux pluviales urbaines et dans les dépôts urbains ;
- ⇒ l'étude du transfert des métaux traces de l'amont à l'aval d'un bassin versant urbain par la caractérisation des eaux dans les différents compartiments du cheminement de l'eau dans la ville ;
- ⇒ l'analyse de l'évolution géochimique des métaux particuliers lors de leur transport dans la ville afin d'estimer leurs impacts toxiques éventuels en cas de rejets dans le milieu naturel.

La réalisation des mesures sur les différents paramètres et la valorisation des différents résultats font (ou ont fait) partie de la préparation de quatre thèses, dont celle-ci, les trois autres étant :

- ① La thèse de Marie-Christine Gromaire-Mertz intitulée "La pollution des eaux pluviales urbaines en réseau d'assainissement unitaire : caractéristiques et origines", rassemblant l'ensemble des mesures sur les paramètres globaux (MES, MVS, DBO₅, DCO, vitesse de chute des particules), le traitement d'une partie des mesures sur les métaux traces (Cd, Cu, Pb, Zn) réalisées lors de ce travail et d'une partie des mesures d'hydrocarbures réalisées par Ana Gonzalez. Cette thèse a été soutenue le 16 Décembre 1998.
- ② La thèse de Ana Gonzalez intitulée "Transport et distribution des hydrocarbures dans le bassin versant urbain expérimental du Marais à Paris", cette thèse est en cours et devrait être soutenue à la fin de l'année 1999.
- ③ La thèse de Mathieu Ahyerre intitulée "Bilans et mécanismes de migration de la pollution organique en réseau d'assainissement unitaire", travail en cours qui devrait être soutenu à la fin de l'année 1999.

Une partie des données sont le fruit d'un travail commun entre ces différentes thèses, la répartition des tâches étant la suivante :

- ⇒ mise au point des dispositifs de mesure et d'échantillonnage : M.-C. Gromaire-Mertz,
- ⇒ mise au point, gestion et échantillonnage des retombées atmosphériques : S. Garnaud,
- ⇒ mise au point des protocoles d'analyse et réalisation des mesures :
 - métaux traces : S. Garnaud
 - MES, MVS, DBO₅, DCO, vitesses de chute : M.-C. Gromaire-Mertz
- ⇒ récupération et exploitation des données pluviométriques et débitométriques : M.-C. Gromaire-Mertz,
- ⇒ identification, mise au point des protocoles d'échantillonnage des dépôts en réseau d'assainissement, calculs de stocks : M. Ahyerre,
- ⇒ exploitation et interprétation des données sur les métaux : S. Garnaud + M.-C. Gromaire-Mertz + M. Ahyerre.

Le **Chapitre I** est consacré à la présentation du site d'étude, des différents modes de prélèvements et des techniques d'analyses utilisées. Une partie importante présente la nécessité de l'établissement d'un protocole de mesure des métaux traces validé ainsi que de sa mise en œuvre. Par ailleurs, la notion d'incertitudes sur les résultats obtenus y est abordée. Le **Chapitre II** porte sur l'étude des retombées atmosphériques sèches et humides en région parisienne, avec notamment un suivi précis et en continu à Paris. La variabilité des concentrations, des flux à l'échelle annuelle est

présentée et discutée. Le **Chapitre III** traite des stocks accumulés sur les rues en terme de teneurs métalliques et de variabilité à l'échelle d'une rue et du bassin versant entier. Dans cette partie, l'élaboration d'une méthode de prélèvement des dépôts urbains de surface (chaussées, caniveaux et trottoirs) y est développée. Le **Chapitre IV** rassemble les résultats concernant l'ensemble des eaux urbaines prélevées sur le bassin versant par temps sec et par temps de pluie. Le **Chapitre V**, à l'aide de bilans de masse entrées-sortie à l'échelle de l'événement pluvieux présente les estimations sur la contribution des différentes sources à la pollution mesurée à l'exutoire. Une évaluation de la contribution des retombées atmosphériques à la pollution des eaux de ruissellement (toitures, cours internes et chaussées) y est également entreprise.

Une majeure partie des résultats obtenus lors de ce travail , mais également en commun avec les autres thèses citées ci-dessus, ont fait l'objet de rédactions d'articles et / ou de présentations à des conférences internationales. Afin de pouvoir présenter cette forme de valorisation de nos travaux, la rédaction de ces différentes parties s'appuiera sur ces articles accompagnée d'une rédaction traditionnelle. A ce jour, 3 articles ont été publiés, 3 ont été acceptés dans des actes de colloques ou des revues internationales, et 2 sont soumis à publication dans des revues internationales. Le détail de ces différents articles et leur place dans le mémoire sont les suivantes :


➤ **CHAPITRE I**

Chebbo G., Gromaire-Mertz M.-C., Garnaud S. et Gonzalez A. (accepté). The experimental urban catchment "Le Marais" in Paris, Actes de Conférence, 8th International Conference on Urban Storm Drainage, 31 Août au 3 Septembre 1999, Sydney (Australie), 8 pages.

Gonzalez A., Garnaud S., Carpentier S., Moilleron R. et Thévenot D.R. (accepté). Significance of dissolved and particulate metal and hydrocarbon determination in urban runoff samples, Actes de Conférence, 8th International Conference on Urban Storm Drainage, 31 Août au 3 Septembre 1999, Sydney (Australie), 8 pages.

➤ **CHAPITRE II**

Garnaud S., Mouchel J.-M., Chebbo G. et Thévenot D.R. (sous presse). Heavy metals concentrations in dry and wet deposits in Paris district : comparison with urban runoff, The Science of the Total Environment, 19 pages.

Garnaud S., Mouchel J.-M., Chebbo G. et Thévenot D.R. (en préparation). Bulk, dry and wet fluxes of Cd, Cu, Pb and Zn in Paris area, Atmospheric Environment. 

➤ **CHAPITRE III**

Bris F.-J., Garnaud S., Apperry N., Gonzalez A., Mouchel J.-M., Chebbo G. et Thévenot D.R. (sous presse). A street deposit sampling method for metal and hydrocarbon contamination assessment, The Science of the Total Environment, 19 pages.


➤ **CHAPITRE IV**

Gromaire-Mertz M.-C., Garnaud S., Gonzalez A. et Chebbo G. (1999). Characterisation of urban runoff pollution in Paris, Water Science and Technology, 39 (2), 1 – 8.

Garnaud S., Mouchel J.-M. et Thévenot D.R. (accepté). Mobility evolution of particulate trace metals in urban runoff : street deposits and road runoff to combined sewer deposits and catchment outlet, Actes de Conférence, 8th International Conference on Urban Storm Drainage, 31 Août au 3 Septembre 1999, Sydney (Australie), 8 pages.

➤ **CHAPITRE V**

Gromaire-Mertz M.-C., Garnaud S., Saad M. et Chebbo G. (soumis). Contribution of different sources to the pollution of wet weather flows in combined sewers, Water Research.

 Cet article est présenté en français dans le mémoire, la traduction n'étant pas encore achevée à cette date. La version anglaise de cet article sera soumise à Atmospheric Environment courant 1999.



TRANSFERT ET EVOLUTION GEOCHIMIQUE DE LA POLLUTION METALLIQUE EN BASSIN VERSANT URBAIN



Plan du mémoire



Introduction



Chapitre I: Contexte expérimental et validation des méthodes analytiques



Chapitre II: Retombées atmosphériques de métaux traces et d'ions majeurs en région parisienne



Chapitre III: Dépôts de rue



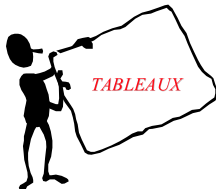
Chapitre IV: Eaux de ruissellement urbaines et eaux transitant à l'exutoire d'un réseau d'assainissement unitaire



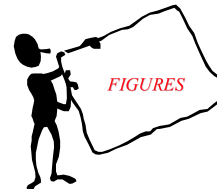
Chapitre V: Origines de la pollution métallique en milieu urbain et transfert des métaux traces en réseau d'assainissement unitaire



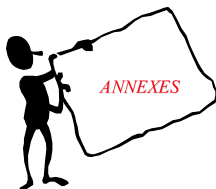
Conclusion générale et perspectives



Liste des Tableaux



Liste des Figures



Liste des Annexes



Publications

CHAPITRE I

CONTEXTE EXPERIMENTAL ET VALIDATION DES METHODES ANALYTIQUES

Ce chapitre présente brièvement le site expérimental qui a été équipé dans le centre de Paris afin d'étudier le transport des métaux traces en milieu urbain via le cheminement de l'eau. La mise au point et la validation d'un protocole de mesure des métaux sont détaillées ainsi que les différentes analyses complémentaires (mesure d'ions majeurs, de matières en suspension et de granulométrie fine). Une attention particulière est portée sur les incertitudes s'appliquant aux concentrations et aux flux métalliques mesurés lors de ce travail.



(Vue panoramique de Paris depuis la Tour Eiffel : un centre ville très dense)

I.1 – DESCRIPTION DU SITE D'ETUDE ET DES PRELEVEMENTS

I.1.1 – Bassin Versant Urbain Expérimental (BVUE) : présentation du site

Le Bassin Versant Urbain Expérimental se situe à Paris dans le quartier du "Marais" couvrant une partie des 3^{ème} et 4^{ème} arrondissements. Le choix et les caractéristiques du site ont été définis par Gromaire-Mertz (1998). C'est un bassin versant urbain de petite surface (42 hectares), constitué d'un habitat très dense (taux d'imperméabilisation de 90%) avec une population de 12 372 habitants, soit environ 295 hab.ha⁻¹ (Annexe I.1).

L'occupation du sol reflète un centre ville urbain ancien. Les toitures représentent 54% de la surface du bassin versant avec un coefficient de ruissellement de 0,90. Ce coefficient de ruissellement, comme celui des autres surfaces urbaines, est la valeur recommandée par Bourrier (1991). Les toitures se répartissent en cinq types majeurs : les tuiles plates, les tuiles mécaniques, les toitures en ardoises et en zinc et les toitures terrasses. Néanmoins, un examen précis des toitures conduit à la prise en compte de mélanges de matériaux sur certains sites. Les cours internes et les jardins occupent 23% de la surface du bassin versant avec un coefficient de ruissellement variant de 0,10 (végétation sur sol perméable) à 0,85 (surface bétonnée). Enfin, le reste de la surface, soit 23%, est constitué par la voirie (chaussées, caniveaux et trottoirs) avec un coefficient de ruissellement de 0,76. Le coefficient de ruissellement de l'ensemble du bassin est de 0,78 ; ce dernier est une moyenne pondérée calculée à l'aide de la formule suivante, où K est le coefficient de ruissellement propre à

chaque surface S_i , et S_t la surface totale du bassin versant :
$$K_{bas\ sin} = \sum_{i=1}^{13} \frac{K_i S_i}{S_t}.$$

Le quartier du Marais ne présente aucune activité industrielle importante et se caractérise plutôt par des commerces, des restaurants et des activités du secteur tertiaire. Ces derniers sont répartis uniformément sur l'ensemble du site avec une densité plus importante le long des axes les plus fréquentés. Le nettoyage de la voirie est réalisé par trois techniques différentes : premièrement, par un balayage manuel des caniveaux effectué quotidiennement ; deuxièmement, par un lavage mécanique à jet d'eau (réseau d'eau non-potable constituée d'eau de Seine dégrillée) des surfaces urbaines (caniveaux, trottoirs, zones de stationnement et chaussées) deux à cinq fois par semaine ; et troisièmement, par une aspiration mécanique à l'aide d'un véhicule motorisé (jet d'eau + aspiration) de façon quotidienne (sauf le samedi et dimanche) dans toutes les rues du 3^{ème} arrondissement et dans certaines du 4^{ème} arrondissement. En période de gel (température inférieure à 1°C), seul le balayage manuel à sec est réalisé.

Comme dans l'ensemble de Paris intra-muros, ce bassin versant possède un réseau d'assainissement unitaire, ramifié et entièrement visitable, muni d'avaloirs non sélectifs pour le drainage des chaussées. Le réseau est composé de trois collecteurs à banquettes : les collecteurs Saint-Gilles et Vieille du Temple orientés nord-sud ; ces derniers se jettent dans le collecteur Rivoli qui est orienté est-ouest. Ces trois collecteurs, d'une longueur totale de 1,8 km, drainent une cinquantaine d'égouts élémentaires (antennes amont primaires et secondaires) d'une longueur totale de 5,8 km. La pente moyenne des égouts est de 0,8 %, alors que celle des collecteurs est inférieure à 0,1 % (Gromaire-Mertz, 1998).

I.1.2 – Prélèvements effectués sur le bassin versant du Marais à Paris

La compréhension du transport de la pollution métallique, ainsi que l'établissement de bilans à l'échelle de l'événement pluvieux, nécessite la quantification des flux entrant et sortant du bassin versant. Pour ce faire, la mesure des concentrations et des teneurs métalliques s'avère nécessaire à plusieurs niveaux du cheminement de l'eau dans la ville. Quatre compartiments ont été distingués :

- ⇒ le *compartiment atmosphérique*, constitué par les retombées atmosphériques sèches, humides ou totales ;
- ⇒ les *dépôts urbains* qui, soit s'accumulent sur les différentes surfaces urbaines, soit se forment dans le réseau d'assainissement ;
- ⇒ les *eaux de ruissellement* comprenant les eaux pluviales ruisselant sur les surfaces urbaines (toitures, cours internes, chaussées) ;
- ⇒ les *eaux transitant dans le réseau d'assainissement* par temps sec et par temps de pluie à l'exutoire du bassin versant urbain.

Cependant, la mise en place d'un réseau dense de prélèvements des eaux pluviales en milieu urbain pose des difficultés météorologiques importantes (emplacements des matériels de prélèvement, accessibilité aux sites, ...). Le choix des sites de prélèvements (Figure I.1, Tableau I.1) des eaux de ruissellement résulte d'une étude des plans cadastraux et d'une photo aérienne, d'une enquête sur le bassin et d'un traitement statistique des données ainsi acquises (Gromaire-Mertz, 1998). Le quartier du Marais impose l'emplacement des équipements à l'intérieur du réseau d'assainissement (eaux de ruissellement de chaussées), dans des bâtiments publics ou privés (eaux de ruissellement de toitures et de cours internes, retombées atmosphériques) lorsque les autorisations ont été obtenues. Les matériels utilisés pour chaque type d'échantillonnage, les sites, les périodes de prélèvements et les événements pluvieux analysés sont décrits dans les paragraphes suivants.

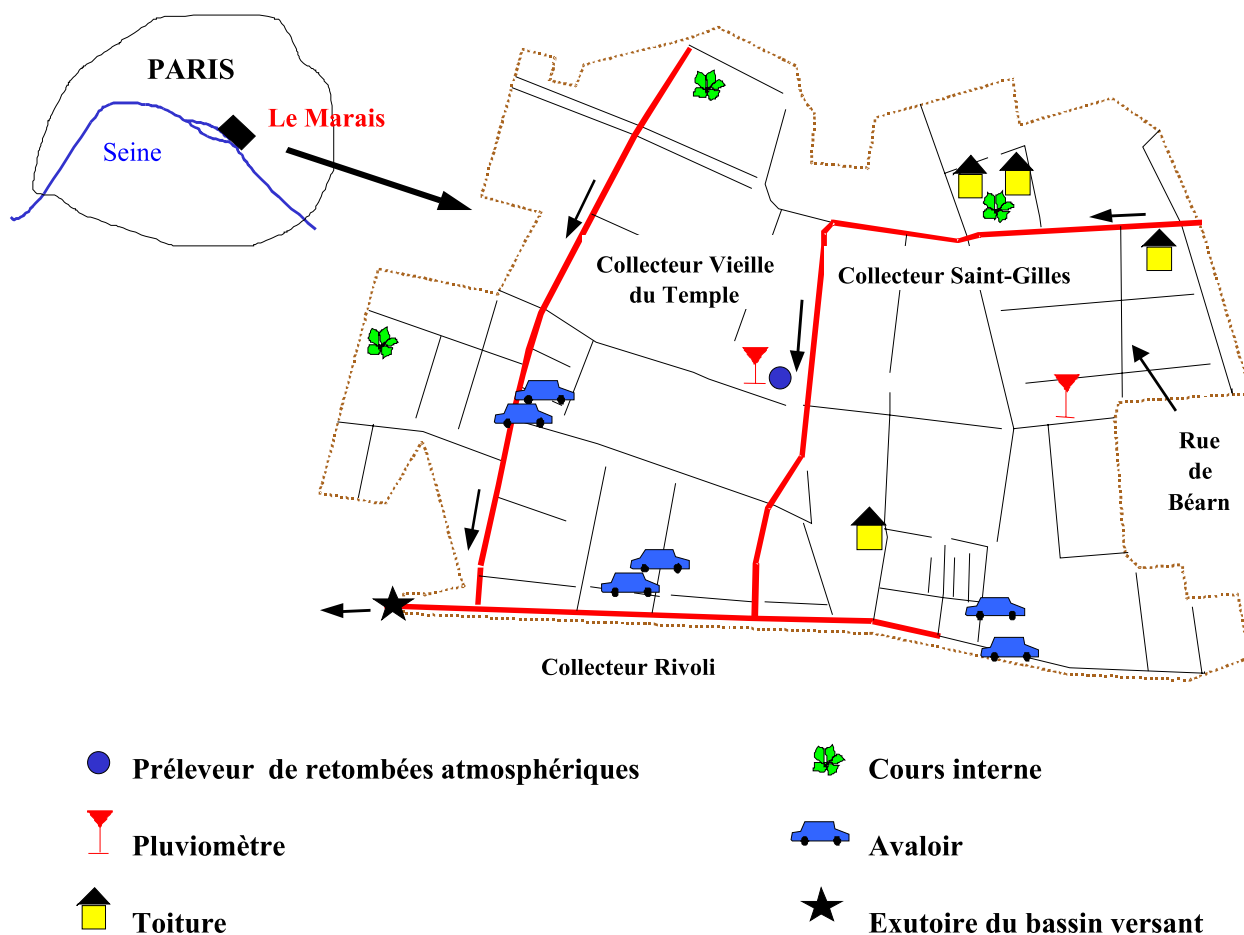


Figure I.1 : Emplacement des points de prélèvements sur le Bassin Versant Urbain Expérimental (selon Gromaire-Mertz, 1998)

Tableau I.1 : Localisation des prélèvements d'eaux de ruissellement sur le bassin versant du Marais à Paris

Code	Type	Site	Adresse
TTRG	Tuile rouge	Gendarmerie	12, rue de Béarn
TTBP	Tuile brune	Caserne de pompiers	7, rue de Sévigné
TTBM	Tuile brune	Ministère de la Culture	10, rue du Parc Royal
TARE	Toiture ardoise	Ecole primaire	54, rue de Turenne
TARA	Toiture ardoise	Atelier des Beaux Arts	48, rue de Sévigné
TARL	Toiture ardoise	Square Léopold Achille	Rue du Parc Royal
TARF	Toiture ardoise	Direction des Affaires Culturelles	31, rue des Francs Bourgeois
TAZN	Toiture ardoise + zinc	Square Léopold Achille	Rue du Parc Royal
TZNE	Toiture zinc	Ecole primaire	54, rue de Turenne
TZNP	Toiture zinc	Section de l'architecture	9, rue de la Perle
TZNS	Toiture zinc	Square des Blancs Manteaux	Rue des Blancs Manteaux
CBET	Cour, surface en béton	Ecole	Rue des Blancs Manteaux
CPAV	Cour, surface en pavés	Ecole primaire	54, rue de Turenne
CGRA	Cour, surface en graviers	Musée Picasso	5, rue Thorigny
AROS	Avaloir Vieille du Temple	—	Rue des Rosiers
AMBM	Avaloir Vieille du Temple	—	Rue du Marché des Blancs Manteaux
ADUV	Avaloir Duval	—	Rue Ferdinand Duval
ARDS	Avaloir Duval	—	Rue du Roi de Sicile
ASTA	Avaloir Turenne	—	Rue Saint-Antoine
ATUR	Avaloir Turenne	—	Rue de Turenne

I.1.2.1 – Retombées atmosphériques

Le compartiment atmosphérique est le premier maillon du cheminement de l'eau dans la ville. L'objectif principal de l'étude de ce compartiment est la mesure de flux secs, humides et totaux afin d'évaluer leur variabilité temporelle et spatiale à l'échelle de la région parisienne et leur impact sur la pollution métallique des eaux de ruissellement. Afin d'atteindre cet objectif, la première étape de cette recherche a consisté à choisir et tester un préleveur capable d'échantillonner distinctement les retombées sèches et humides, la mesure des retombées totales n'étant pas suffisante pour déterminer la contribution respective des flux secs et humides au flux total. La seconde étape fut la mise au point d'un protocole de traitement des échantillons atmosphériques depuis la récolte jusqu'à l'analyse des métaux traces (Garnaud, 1995). Ensuite, des campagnes de mesure en quatre sites de la région parisienne (Créteil, Chatou, Paris et Fontainebleau) ont pu être entreprises (Figure I.2).

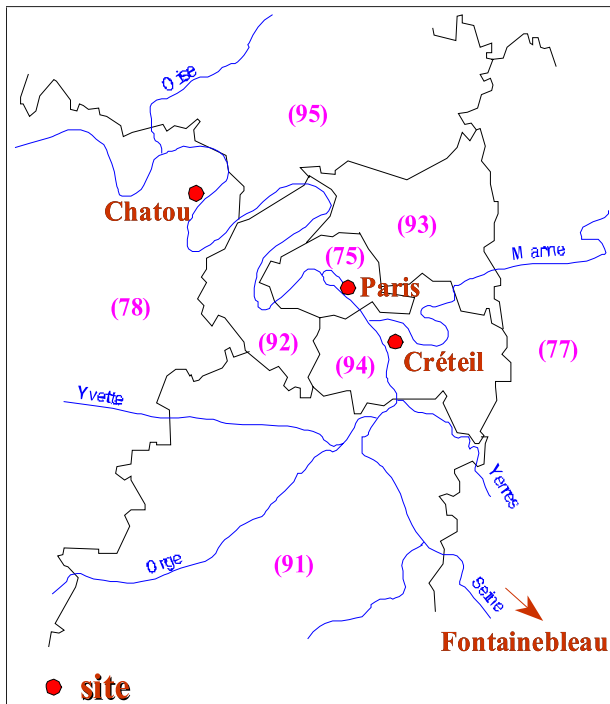


Figure I.2 : Localisation des sites de prélèvements des retombées atmosphériques en région parisienne

Le nombre limité de sites de mesure peut induire un biais dans l'évaluation de flux globaux sur l'ensemble de la région parisienne du fait des caractéristiques propres à chacun d'eux et des périodes de prélèvements différentes (sauf Paris et Fontainebleau) (Tableau I.2). La comparaison des flux atmosphériques lors de ce travail se base sur une échelle annuelle permettant ainsi de limiter ce biais et de donner des ordres de grandeur significatifs. Par ailleurs, les appareils de prélèvements étant coûteux, la mise en place de ces derniers a été effectuée sur des sites privés (l'Université Paris XII – Val de Marne à Créteil ; la digue d'une écluse à Chatou ; une crèche privée à Paris et une clairière forestière gérée par l'Office National des Forêts à Fontainebleau).

Tableau I.2 : Prélèvements des retombées atmosphériques sèches (RS), humides (RH) et totales (RT)

Site	Caractéristiques	Période	Préleveur	Prélèvements
<i>Créteil</i>	Toit de l'Université, à proximité de l'autoroute A86	10/11/94 – 17/01/95	ARS 1 000	n = 6 (RH) n = 6 (RS)
<i>Chatou</i>	Au niveau du sol sur la digue de l'écluse	14/02/95 – 25/07/95	ARS 1 000	n = 8 (RH) n = 8 (RS)
<i>Paris (BVUE)</i>	Toit de la crèche	21/05/96 – 22/10/97	ARS 1 000	n = 29 (RH) n = 35 (RS)
		20/03/96 – 13/10/97	Pluviomètre	n = 19 (RT)
<i>Fontainebleau</i>	Au niveau du sol dans une clairière forestière	11/09/96 – 05/12/97	APS	n = 37 (RH)
			Jauges d'Owen	n = 38 (RT)

Quatre types de préleveur ont été utilisés lors de ce travail, l'ARS 1 000 et l'APS fonctionnant sur le même principe (prélèvement distinct des retombées sèches et humides). Le pluviomètre et les jauges d'Owen sont destinés à la collecte de la retombée totale. A Paris, cette mesure complémentaire a été effectuée pour comparer et valider l'échantillonnage (volume, concentrations, ...) réalisé à l'aide de l'ARS 1 000.

✓ ARS 1 000 (Figure I.3) : cet appareil de collecte, permettant d'échantillonner distinctement les dépôts secs et humides, a été installé successivement sur trois sites de la région parisienne : Créteil (1994-1995), Chatou (1995) et Paris (1996-1997) (Tableau I.2). Il est fabriqué et commercialisé par la société MTX-Italia SPA (Modane, Italie). Lors de l'échantillonnage à Créteil, le préleveur ARS 1 000 a été installé sur le toit du bâtiment P2 de l'Université Paris XII – Val de Marne (5^{ème} étage) avec un sol composé de graviers. A Chatou, les prélèvements ont été réalisés au dessus d'un gazon, sur la digue séparant le barrage de l'écluse. Enfin, à Paris, cet appareil a été installé sur le toit (5^{ème} étage) de la crèche située 22 bis rue des Francs Bourgeois (4^{ème} arrondissement) (Figure I.1). La durée de prélèvement est supérieure ou égale à 7 jours pour pouvoir récolter suffisamment de particules par temps sec et ainsi mesurer des concentrations métalliques supérieures à la limite de détection de la méthode analytique (SAA) (Garnaud, 1995).

L'ARS 1 000 est un appareil automatique disposé sur des pieds de 90 cm de hauteur. Il est composé d'un détecteur de précipitation (résistance chauffante maintenant une température de 4°C afin de détecter les précipitations neigeuses) (Figure I.4), de deux réservoirs indépendants en polyéthylène ayant une surface ouverte de 0,066 m² et d'un couvercle amovible. En l'absence de pluie, le couvercle ferme le réservoir humide et inversement. La particularité de cet appareil est son mode de récolte de la retombée sèche. Celle-ci est collectée sur un film d'eau Milli-Q (Milli-Q Plus 185, Millipore) de 1 cm d'épaisseur, hauteur maintenue constante à l'aide d'une fibre optique associée à une pompe et deux réservoirs d'eau ultrapure. Ce système permet d'éviter la remise en suspension

des particules par le vent. Sur cet appareil, un système d'enregistrement des basculements du couvercle a été ajouté (absent sur la version commerciale de 1994) afin de connaître avec précision les périodes d'enregistrement des retombées humides (Figure I.4). Ce système est composé de deux contacts placés sur les bras du couvercle, d'une unité Cr2m (Cr2m, France) permettant l'acquisition de signaux analogiques et le stockage numérique de données, et d'un capteur solaire assurant l'autonomie électrique du boîtier Cr2m. Le principe est la mesure d'une tension nulle ou égale à 2V en fonction de la position du couvercle à des intervalles de temps de 2 minutes. Cet intervalle de temps a été choisi afin de ne relever ces enregistrements que lors d'échantillonnages hebdomadaires ou bimensuels.



Figure I.3 : Préleveur ARS 1 000 à Paris sur le toit de la crèche (symbolisé par le sigle ● de la Figure I.1)



Figure I.4 : Dispositif de détection de la pluie et d'enregistrement des basculements du couvercle

✓ Pluviomètre (Figure I.5) : deux appareils de ce type ont été installés sur le BVUE à Paris (1996-1997). Ce sont des appareils, d'une surface ouverte de 0,1 m², munis d'augets basculeurs, qui permettent la mesure de l'intensité et de la hauteur de pluie (Précis Mécanique, modèle Roi 3 030, Bezons, France). Les échantillons recueillis sont des retombées totales car ces dernières intègrent à la fois les particules déposées par temps sec et l'eau de pluie. Les échantillons sont récupérés dans un flacon en polyéthylène de 10 litres et récoltés mensuellement sans rinçage de la surface de collecte.



Figure I.5 : *Pluviomètre à augets basculeurs disposé sur le toit de la crèche à côté de l'ARS 1000*

✓ "Acid Precipitation Sampler" ou APS (Figure I.6) : cet appareil, semblable à l'ARS 1 000, a été installé à proximité de la Maison Forestière de Bois-le-Roi dans une clairière de la forêt de Fontainebleau dans le cadre du programme RENECOFOR (Ulrich *et al.*, 1995) mené par l'Office National des Forêts (ONF).



Figure I.6 : *Préleveur APS à la Maison Forestière de Bois-le-Roi*

Des échantillons de retombée humide ont été prélevés de façon hebdomadaire dans un sac en film plastique par un technicien de l'ONF (1996-1997). Une fraction de ces échantillons a été transférée dans des flacons en polyéthylène pré-acidifiés (acide nitrique Suprapur), stockés au réfrigérateur, puis envoyés à notre laboratoire une fois par mois. Les retombées sèches ne sont pas échantillonnées sur ce site.

✓ Auge d'Owen : dans le même cadre que précédemment, deux appareils de ce type ont été installés à Fontainebleau. Les jauges d'Owen sont constituées par un entonnoir en polyéthylène d'environ 314 cm² de surface ouverte (OSI) placé sur un flacon en polyéthylène de 2 litres. La surface collectrice est laissée libre en permanence indiquant donc un prélèvement de retombées totales. Une fraction de ces échantillons a été transférée dans des flacons en polyéthylène pré-acidifiés (acide nitrique Suprapur), stockés au réfrigérateur, puis envoyés à notre laboratoire une fois par mois.

Les traitements appliqués sur les différents types d'échantillons de retombées atmosphériques (protocole de récolte, de conservation, de filtration et d'extraction des métaux traces) sont détaillés dans un manuscrit de publication (Garnaud *et al.* (1999) au chapitre II.3).

✓ Validation des hauteurs d'eau, des durées de temps sec et des durées de temps de pluie mesurées par l'ARS 1 000 : le calcul des durées de temps sec et de temps de pluie durant une période d'échantillonnage définie a été réalisée à l'aide du dispositif de mesure des basculements du couvercle de l'ARS 1 000. Les données du boîtier Cr2m (permettant l'acquisition des données de basculement) ont été recueillies au pas de temps de 2 à 5 minutes (en fonction de la durée de prélèvement). Afin de pouvoir valider les données issues du Cr2m ainsi que les prélèvements d'eau de pluie par l'ARS 1 000 (à l'aide de la mesure des hauteurs d'eau totales), ces dernières ont été comparées avec les données de Météo France (hauteur d'eau, durées de temps sec et de temps de pluie) issues de la station située sur la Tour Saint-Jacques. Cette station est la plus proche du site de prélèvement de Paris (900 mètres). Les données de Météo France sont au pas de temps de 6 minutes avec une limite de mesure des hauteurs d'eau de 0,2 mm.

A l'aide des périodes précises d'échantillonnage de l'ARS 1 000 (jour, heure et minute), des calculs ont été entrepris sur les données de Météo France pour déterminer pour chacune d'elle les hauteurs d'eau cumulées (H_{tot}), les durées de temps sec (DTS) et de temps de pluie (DTP) globales. Toutes les périodes d'échantillonnage n'ont pu être comparées entre elles du fait d'un manque de données

Météo France sur plusieurs intervalles de temps : la comparaison a porté sur 19 périodes pluvieuses (le nombre total de prélèvements étant de 37 dont 7 sans pluie). Les courbes représentant les données mesurées en fonction de celles de Météo France (Figure I.7) pour H_{tot} , DTS et DTP montrent des coefficients de détermination forts (de 0,80 à 0,99) traduisant une concordance significative entre les séries de données. Des différences moyennes de 1, 32 et 58 % apparaissent entre les deux séries de données pour la DTS, la H_{tot} et la DTP respectivement. Le fort écart qui existe pour la DTP provient probablement des durées mesurées très faibles (on observe l'effet inverse pour le calcul de la DTS). Les hauteurs d'eau mesurées par les deux types de préleveurs sont différentes. Les explications de ce phénomène sont au nombre de deux :

⇒ les géométries des préleveurs peuvent induire des artéfacts dans le prélèvement de la pluie (Garnaud, 1995).

⇒ la mesure de la hauteur d'eau avec le pluviomètre se fait à l'aide du nombre de basculement d'augets (il y a un basculement tous les 0,2 mm d'eau précipitée), alors que dans le cas de l'ARS 1 000, la mesure de la hauteur d'eau est physique à savoir le volume restant dans le réceptacle de prélèvement à la fin de la période d'échantillonnage. Par ailleurs, on observe (sauf pour 1 cas où H_{tot} est très fort) que les hauteurs mesurées par Météo France sont systématiquement supérieures à celles de l'ARS 1 000. Les périodes de prélèvement étant hebdomadaires à bi ou tri-mensuelles, une évaporation de l'eau de pluie se produit probablement lors de l'échantillonnage avec l'ARS 1 000 introduisant donc une sous-estimation du volume total de pluie.

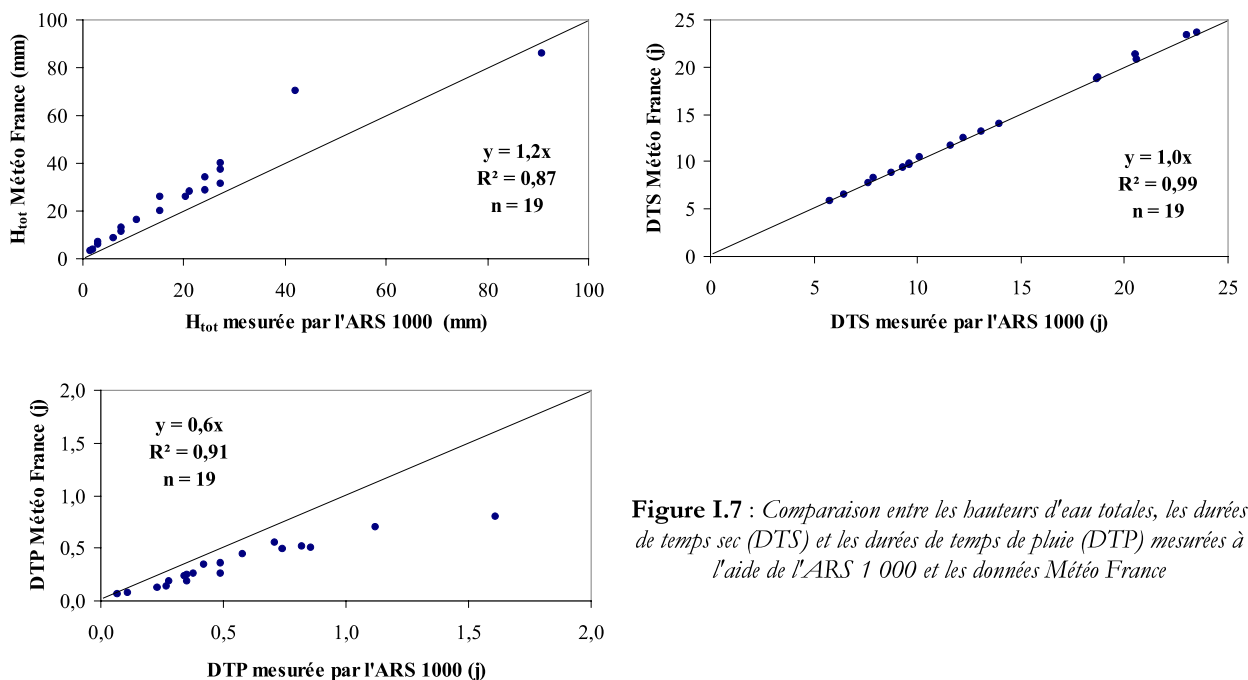


Figure I.7 : Comparaison entre les hauteurs d'eau totales, les durées de temps sec (DTS) et les durées de temps de pluie (DTP) mesurées à l'aide de l'ARS 1 000 et les données Météo France

De plus, en comparant les hauteurs d'eau mesurées par les deux pluviomètres présents sur le BVUE (distants de 300 mètres) des différences de mesure pouvant atteindre 25 % sont observées. Cet écart est fonction du type de pluie, celui-ci étant plus grand lors d'événements orageux estivaux (Gromaire-Mertz, 1998).

Les prélèvements effectués par l'ARS 1 000 sont donc représentatifs de la période d'échantillonnage considérée tout en sachant qu'une évaporation systématique d'eau de pluie intervient. L'estimation de la durée de temps sec est très bonne à l'aide du système ajouté sur le préleveur sur des périodes de prélèvement de type hebdomadaire. Par contre, la mesure précise de la durée de temps de pluie est plus difficile par le manque de sensibilité du système de détection.

I.1.2.2 – Dépôts accumulés sur les rues

Les dépôts sur les rues rassemblent les particules que l'on retrouve sur les voiries : les trottoirs, les caniveaux et les chaussées. Deux objectifs complémentaires ont été poursuivis dans l'étude des dépôts des surfaces urbaines :

① L'estimation des stocks totaux de particules et de micro-polluants métalliques présents sur les 3 types de surfaces urbaines du BVUE a été entreprise. Cette étape nécessitait le choix et la mise au point d'un système de collecte des particules. Deux systèmes de collecte par aspiration, l'un par voie sèche et l'autre en présence d'un jet d'eau, ont été testés en laboratoire et sur une surface urbaine réelle (parking de l'Université Paris XII – Val de Marne) afin de déterminer le protocole le plus efficace notamment dans la collecte des particules fines. Les résultats de cette mise au point et de son application sur le BVUE sont rassemblés dans l'article de Bris *et al.* (1999) placé dans le chapitre III. Le protocole retenu consiste à utiliser un aspirateur domestique "sol et moquette" (Kärcher® 555 C) après avoir brossé manuellement la surface urbaine préalablement humidifiée (Figure I.8).



Figure I.8 : *Echantillonnage des dépôts de rues à l'aide de la technique mis au point par Bris et al. (1999)*

② L'hétérogénéité des dépôts sur l'ensemble du BVUE présente une grande importance. La méthode précédente étant lourde à exploiter, l'utilisation d'un jet sous pression a été choisie. Les surfaces urbaines (trottoirs, chaussées et caniveaux) ont été nettoyées à l'aide d'un jet d'eau (eau de Seine contenue dans un petit camion de la Ville de Paris) (Figure I.9). L'eau et les particules ont été récoltées, après ruissellement sur les trottoirs, chaussées et caniveaux, par aspiration dans le caniveau au niveau d'un barrage artificiel. Deux campagnes de mesures ont été réalisées : la première a eu lieu le 11/06/1997 et a permis d'échantillonner 8 tronçons de rue, la seconde s'est déroulée le 19/06/1997 durant laquelle 10 tronçons de rue ont été échantillonnés (Tableau I.3). La comparaison de l'efficacité de la récolte des particules par les deux techniques de prélèvement des dépôts de rues a été entreprise sur la rue de Béarn le 19/06/1997.



Figure I.9 : *Echantillonnage des dépôts de rues à l'aide d'un jet d'eau sous pression et de la collecte des eaux de ruissellement dans un réceptacle à l'aide d'une pompe*

Tableau I.3 : Sites d'échantillonnage des dépôts de rues à l'aide d'un jet

Tronçon	Vol. utilisé (l)	S. nettoyée (m ²)	Remarque
Tournelles de Minimes à Saint-Gilles	110	22,00	–
Saint-Gilles de Turenne à Villehardouin	90	19,75	–
Foin de Turenne à Béarn	98	19,00	–
Parc Royal de Turenne à Sévigné	104	20,75	–
Elzévir de Francs-Bourgeois à Parc Royal	85	15,00	–
Francs-Bourgeois de Elzévir à Payenne	70	21,50	Nettoyage plus rapide
Francs-Bourgeois de Payenne à Sévigné	80	19,50	–
Sévigné de Francs Bourgeois à Parc Royal	85	25,00	–
Francs-Bourgeois de Sévigné à Turenne	80	17,50	–
Béarn de Verlhomme à Minimes	110	29,50	–
Minimes de Béarn à Tournelles	100	23,00	–
Saint-Gilles de Beaumarchais à Tournelles	85	24,00	Rue pavée très pentue
Turenne de Parc Royal à Minimes	90	23,50	–
Turenne de Sainte Anastase à Parc Royal	100	23,50	–
Turenne de Foin à Francs-Bourgeois	85	33,00	–
Perle de Place Thorigny à Vieille du Temple	110	32,50	Zone de pavés
Vieille du Temple de Coutures Saint-Gilles à Perle	100	22,00	Rue en travaux
Barbette de Vieille du Temple à Elzévir	87	24,25	–

I.1.2.3 – Dépôts en réseau d'assainissement

Les dépôts qui se forment dans un réseau d'assainissement unitaire sont soupçonnés par plusieurs auteurs comme étant une source de pollution importante des rejets urbains par temps de pluie (Ashley *et al.*, 1992 ; Chebbo, 1992). Selon la classification de Crabtree (1988), les dépôts se divisent en quatre groupes A et B (dépôts grossiers), C (couche concentrée) et D (biofilms). Les connaissances physico-chimiques sur la pollution organique et minérale de ces dépôts sont restreintes. L'objectif de ce travail a été de caractériser la pollution métallique de ces différents dépôts. Dans le réseau d'assainissement unitaire du BVUE du Marais, trois types de dépôt distinct ont été mis en évidence : le dépôt grossier (types A et B ensemble), la couche concentrée et le biofilm (Ahyerre *et al.*, 1998). Compte tenu de leur localisation spécifique, un appareillage particulier a été mis au point et utilisé pour le prélèvement de chacun d'eux (Ahyerre, 1996).

✓ Dépôt grossier : il se forme par temps sec au fond des collecteurs et est constitué de particules pouvant atteindre plusieurs millimètres de diamètre. L'échantillonnage a été réalisé à l'aide d'une pelle à sédiments permettant une perte minimale de particules fines lors du prélèvement. Par ailleurs, trois carottages cryogéniques de dépôt, dont le protocole est détaillé dans Ahyerre *et al.* (1998), ont été réalisés sur les trois principaux collecteurs : le collecteur Saint-Gilles, le collecteur Vieille du Temple et le collecteur Rivoli (Figure I.1). Les carottes ont ensuite été découpées en

tranches : 5 fractions pour Saint-Gilles ($H \approx 25$ cm), 4 pour Vieille du Temple ($H \approx 30$ cm) et 3 pour Rivoli ($H \approx 15$ cm). Les différents échantillons de dépôts grossiers (moyens et tranches des carottes) ont été tamisés par voie humide à $400 \mu\text{m}$ sur des tamis en nylon (Bioblock Scientific). En effet, la taille des particules est souvent considérée comme un facteur important : les particules de petite taille ont une surface spécifique plus grande et par conséquent plus de sites d'adsorption des métaux (Jenne, 1968). La fraction supérieure à $400 \mu\text{m}$ a été séchée à 60°C et conservée dans une chambre de dessiccation avant analyse. La fraction inférieure à $400 \mu\text{m}$ a été laissée en suspension dans l'eau et stockée en chambre froide à 4°C avant analyse. Les échantillons ont été tamisés à $400 \mu\text{m}$ car, en réseau unitaire, 90 % des solides ont un diamètre inférieur ou égal à cette valeur (Chebbo, 1992).

✓ Couche concentrée : c'est une couche fluide de quelques centimètres d'épaisseur qui se situe à la surface du dépôt grossier. La couche concentrée se situe dans la partie basse d'un profil vertical de concentration où ces dernières sont supérieures aux valeurs maximales de temps sec (environ 500 mg.l^{-1}). Cette couche a été prélevée à l'aide d'un dispositif mis au point par Ahyerre (1996) qui permet d'échantillonner près de la surface du dépôt. Ce système prélève successivement à pas de hauteur de 1 cm de l'eau usée sur une même verticale grâce à une pompe péristaltique. Ces prélèvements rapprochés donnent une idée précise de la hauteur de cette couche concentrée (Ahyerre *et al.*, 1998).

✓ Biofilm : il résulte d'un développement microbologique se trouvant au niveau du battement des eaux de temps sec (Flemming, 1995) c'est-à-dire sur les surfaces successivement immergées et hors d'eau. Sur le BVUE, les biofilms se situent essentiellement sur les 3 gros collecteurs. Par ailleurs, de fines pellicules de biofilm recouvrent l'ensemble des petites lignes et des collecteurs du réseau d'assainissement (Ahyerre *et al.*, 1998). D'une consistance filamenteuse, son échantillonnage a été réalisé à l'aide d'une spatule en raclant soigneusement les bords des collecteurs sur une longueur de 20 cm, à une hauteur de 20 à 25 cm.

L'échantillonnage des différents types de dépôt s'est déroulé lors de la cartographie du réseau d'assainissement du BVUE réalisée par Ahyerre *et al.* (1998) (Tableau I.4). Après leur collecte, les différents échantillons ont été conservés dans des flacons en polyéthylène et stockés en chambre froide à 4°C avant leur traitement.

Tableau I.4 : Renseignements sur les dépôts collectés dans le réseau d'assainissement

Date	Collecteur	Localisation précise	Echantillons prélevés
01/07/1997	Vieille du temple	58, rue Vieille du Temple	1 carotte, 1 biofilm, 1 couche concentrée, 1 dépôt
08/07/1997	Saint-Gilles	7, rue Saint-Gilles	1 carotte, 1 biofilm, 1 couche concentrée, 1 dépôt
16/07/1997	Rivoli	12, rue Rivoli	1 carotte, 1 biofilm, 1 couche concentrée, 1 dépôt
06/01/1998	Vieille du Temple	54-68, rue Vielle du Temple	1 biofilm, 1 couche concentrée, 1 dépôt
	Vieille du Temple	47-53, rue Vieille du Temple	1 biofilm, 1 couche concentrée, 1 dépôt
13/01/1998	Saint-Gilles	7-14, rue Saint-Gilles	1 biofilm, 1 couche concentrée, 1 dépôt

I.1.2.4 – Eaux de ruissellement

L'objectif de ce travail a été d'approfondir les connaissances sur la caractérisation de la pollution métallique et sur les charges issues des eaux de ruissellement urbaines, et notamment celles des toitures. Sur le bassin versant du Marais, 3 principaux types d'eaux de ruissellement ont été définis : les eaux ruisselant sur les toitures, sur les cours internes et sur les chaussées. Une étude préalable, réalisée par Gromaire-Mertz (1998), a permis de définir, à l'aide de photos aériennes et d'enquêtes sur le bassin versant, les différents sites de prélèvements à équiper. Un soin important a été apporté à l'homogénéisation de tous les échantillons d'eaux de ruissellement prélevés avant leur traitement et analyse. Il s'agit d'échantillons moyens.

✓ Eaux de ruissellement de toitures : durant l'ensemble de la campagne de mesure (période du 05/07/1996 au 04/07/1997, n = 16 à 20 événements pluvieux), 4 types de toitures ont été échantillonnés avec des revêtements en zinc, en ardoise, en tuiles mécaniques et en tuiles plates (avec un revêtement en zinc). Du 25/04/1997 au 13/06/1997 (n = 8), des sites supplémentaires ont été échantillonnés afin d'estimer la variabilité de ces eaux d'un site à un autre de même nature pour évaluer la représentativité des sites initiaux. Au total 11 toitures ont été équipées pendant cette période : 1 revêtement en tuiles mécaniques, 2 en tuiles plates, 4 en ardoises, 1 en ardoise-zinc et 3 en zinc. Le prélèvement d'échantillons moyens pendant chaque pluie a été réalisé par l'interception d'une fraction du volume d'eau ruisselant dans la descente de gouttière. Les échantillons, stockés dans des fûts de 100 litres, représentent 5 à 20 % du volume total drainé par la gouttière. Les volumes ruisselés sont calculés à l'aide de la hauteur d'eau précipitée et du coefficient de ruissellement théorique de la surface considérée (Gromaire-Mertz, 1998). La nature des matériaux composant les différentes toitures et gouttières ne sont pas identiques d'un site à un autre, même de nature identique. On retrouve des gouttières en cuivre ou en zinc suivant les sites, la présence de chéneaux en plomb, ou autres caractéristiques propres à chaque toit et qui influencera sa charge métallique ruisselante.

✓ Eaux de ruissellement des chaussées : 3 avaloirs, drainant chacun deux types de chaussées différentes, ont été équipés d'un dispositif de prélèvement automatique installé dans le réseau d'assainissement : l'avaloir Vieille du Temple situé 44 rue Vieille du Temple, l'avaloir Duval au 1 rue Duval et l'avaloir Turenne placé 1 rue de Turenne. Le Tableau I.5 décrit les caractéristiques de ces avaloirs ainsi que le nombre d'échantillons prélevés par site durant la période du 05/07/1996 au 04/07/1997. Chaque avaloir a été équipé de deux préleveurs (Bühler-PBMOS) permettant un prélèvement fractionné dans 24 flacons en polyéthylène de 1 litre et un prélèvement moyen dans un flacon en polyéthylène de 25 litres. Les flacons de 1 litre sont remplis par 3 prélèvements élémentaires consécutifs de 300 ml. Les deux préleveurs sont asservis à un débitmètre et à un capteur de conductivité (déclenchement du prélèvement). L'échantillonnage débute lorsque la conductivité de l'eau ruisselée est inférieure à $450 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ afin de ne pas prélever les eaux de lavage des voiries (conductivité supérieure à $700 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$). La fréquence de prélèvement est proportionnelle au volume écoulé afin que l'échantillon global soit proportionnel au flux total écoulé (Gromaire-Mertz, 1998).

Tableau I.5 : Caractéristiques des rues échantillonnées pour les avaloirs et nombre d'échantillons collectés du 05/07/1996 au 04/07/1997 (d'après Gromaire-Mertz, 1998)

Avaloir	Rue échantillonnée	n	Typologie
<i>Vieille du Temple</i>	Rue des Rosiers	8	1 voie, pas de stationnement, trottoirs étroits, pente de 0,6%, trafic automobile fort, commerces
	Rue du Marché des Blancs-Manteaux	5	1 voie, pas de stationnement, revêtement en bon état, trottoirs plutôt étroits, pente de 0,9%, circulations automobile et piétonne faibles, pas de commerce
<i>Duval</i>	Rue Duval	5	1 voie avec stationnement, revêtement usé, trottoirs assez étroits, pente de 1%, peu de commerces, circulation automobile faible
	Rue du Roi de Sicile	7	1 voie avec stationnement, revêtement en bon état, pente de 0,6%, peu de circulation automobile, pas de commerce
<i>Turenne</i>	Rue Turenne	4	2 voies avec stationnement, trottoirs larges, pente de 0,6%, circulations automobile et piétonne moyennes, peu de commerces
	Rue Saint-Antoine	9	3 voies, trottoirs très larges, pente de 1,2%, circulations automobile et piétonne très importantes, commerces nombreux

Ce Tableau I.5 montre que le nombre d'événements pluvieux est différent d'un site à l'autre et inférieur à celui des eaux de ruissellement de toitures. Ceci est dû à des problèmes survenus lors de l'échantillonnage, notamment à un non-déclenchement des préleveurs suite à des problèmes de détecteur de conductivité ou d'électricité, ou consécutif à une panne de l'appareil. L'analyse des métaux traces a été réalisée sur les échantillons moyens (flacons de 25 litres).

Afin de caractériser la pollution métallique issue du lavage des voiries, pénétrant dans le réseau d'assainissement par les avaloirs, des prélèvements par temps sec ont aussi été réalisés. Ces eaux de

ruissellement sont engendrées par un balayage manuel associé à l'eau des bornes fontaines ou au lavage au jet. Des échantillons moyens ont été recueillis au niveau des avaloirs Vieille du Temple, Turenne et Duval (à l'aide des mêmes équipements que par temps de pluie) les 11, 12, 17, 18, 19 et 25 Février 1998 ce qui représente 18 prélèvements.

✓ Eaux de ruissellement des cours internes : trois cours intérieures de revêtement différent (gazon + graviers, béton + arbres, pavés à joints cimentés) ont été équipées d'un appareil de prélèvement (Bühler-PBMOS) à 24 flacons de 1 litre en polyéthylène. Les échantillons prélevés par temps de pluie sont des échantillons moyens reconstitués à l'aide de ces flacons pour l'analyse des métaux lourds. Les préleveurs sont déclenchés à l'aide d'un détecteur de pluie semblable à celui utilisé par le collecteur de retombées atmosphériques ARS 1 000. L'échantillonnage a été réalisé à pas de temps constant (1 à 3 minutes) dans la bouche de drainage de la cour. Les volumes ruisselés ont été calculés à l'aide de la hauteur d'eau précipitée et du coefficient de ruissellement théorique de la surface considérée (Gromaire-Mertz, 1998). Pour la cour en gazon + graviers, 4 événements pluvieux ont été prélevés, 9 pour la cour avec un revêtement béton + arbres, et 8 pour la dernière. Le nombre d'évènements échantillonnés est variable d'un site à l'autre pour les mêmes raisons pratiques que celles décrites précédemment.

I.1.2.5 – Exutoire

Les prélèvements à l'exutoire du bassin versant par temps sec et par temps de pluie ont été assurés par deux préleveurs asservis à un débitmètre (Ultraflux). Les deux préleveurs ont été installés dans un local situé à proximité de l'exutoire mis à disposition par la Ville de Paris (Place Bourg Thibourg). Le premier préleveur automatique est constitué par 24 flacons en polyéthylène de 2,9 litres (Bühler PP92), le second par un mono-flacon de 70 litres (Bühler Vegamon 94). Chaque flacon de 2,9 litres a été rempli par 3 prélèvements élémentaires de 700 ml. Les prélèvements sont déclenchés lorsque le niveau d'eau dans le collecteur Rivoli dépasse le niveau maximal de temps sec (environ 25 cm). La fréquence des prélèvements a été rendue proportionnelle au volume écoulé dans le collecteur afin de constituer des échantillons moyens proportionnels au flux écoulé dans la section (Gromaire-Mertz, 1998). Pour les métaux traces, des échantillons moyens, issus de l'échantillonneur mono-flacon ou reconstitués à partir de l'échantillonneur multi-flacons, ont été analysés. L'homogénéisation des échantillons a été réalisée avec soin. Vingt événements pluvieux ont ainsi été prélevés à l'exutoire.

Une caractérisation des eaux usées transitant par temps sec à l'exutoire a été entreprise durant deux périodes distinctes : la première en janvier 1997 (du 06/01/1997 au 12/01/1997), la seconde aux mois de mars et avril 1997 (du 08/03/1997 au 01/04/1997). Cinq tranches horaires ont été définies pour caractériser le cycle journalier des eaux usées pour la campagne de janvier 1997 (1 à 7 heures ; 7 à 9 heures ; 9 à 12 heures ; 12 à 17 heures, et 17 à 1 heure) et seulement trois pour la campagne de mars et avril 1997 (1 à 8 heures ; 8 à 16 heures, et 16 à 1 heure). Ces regroupements de tranches horaires ont été choisis à partir de la courbe d'évaluation des MES (Gromaire-Mertz, 1998). Lors de la campagne de janvier 1997, le lavage des voiries a été interrompu en raison de la température extérieure qui était inférieure à 1°C.

I.1.3 – Paramètres analysés

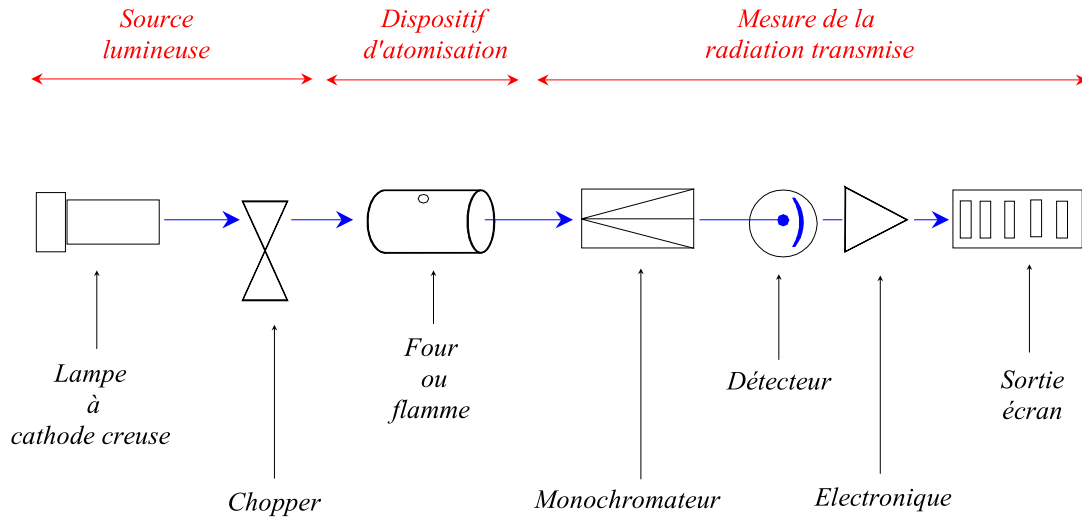
Sur l'ensemble des échantillons prélevés sur le bassin versant du Marais, plusieurs paramètres de qualité ont été analysés. Outre les métaux traces qui sont le cœur de ce travail, des analyses complémentaires ont été entreprises pour mieux comprendre la chimie des eaux pluviales urbaines dans sa globalité : le pH, les MES, les anions et cations majeurs et la granulométrie fine. Mise à part la mesure de pH, l'ensemble des techniques employées est présenté dans les paragraphes suivants avec un accent particulier sur la validation des méthodes et leur répétabilité au cours du temps.

I.2 – PROTOCOLE D'ANALYSE DES MÉTAUX TRACES

I.2.1 – Mesure des métaux traces : la Spectrophotométrie d'Absorption Atomique

I.2.1.1 – Principe

Le principe de cette technique analytique (Figure I.10) est de déterminer l'absorption d'une radiation de longueur d'onde convenable par un gaz d'atomes de l'élément que l'on souhaite doser.



Lampe à cathode creuse fournissant le spectre d'émission de l'élément à doser

Chopper produisant un signal modulé

Four ou flamme : atomiseur produisant un gaz d'atomes à partir de l'échantillon introduit sous forme liquide (3 à 40 μl) ou de brouillard (usage de nébuliseur)

Monochromateur isolant la raie dans le spectre émis par la lampe

Détecteur photométrique

Amplificateur électronique du signal

Sortie : écran + imprimante

Figure I.10 : Principe de la Spectrophotométrie d'Absorption Atomique (SAA)

Durant ce travail, la technique de SAA a été utilisée pour l'analyse des métaux traces (Cd, Cu, Fe, Mn, Pb et Zn), méthode la plus couramment employée (Thomas *et al.*, 1993). Le spectrophotomètre utilisé (Perkin Elmer 1 100 B) fonctionne en mode flamme avec un mélange air-acétylène (N56) et en mode four électrothermique (HGA-700) sous flux d'argon (N56) comme gaz vecteur ; dans ce dernier cas, un passeur d'échantillons automatique (AS-70) à 40 positions permet d'introduire dans le tube de graphite 3 à 40 μl d'échantillon prélevé dans des cupules de 2 ml.

I.2.1.2 - Conditions analytiques

Lors de l'analyse du cadmium (et parfois du plomb), l'emploi d'un modificateur de matrice a été nécessaire pour la SAA à four électrothermique : le di-hydrogéné-phosphate d'ammonium ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) (Merck, Suprapur). Il permet d'éviter la volatilisation du métal lors de la minéralisation de la matrice de l'échantillon analysé. Le volume utilisé est de 1 μl d'une solution à 100 g.l^{-1} dans 30 à 40 μl d'échantillon. Les conditions analytiques des mesures réalisées en mode flamme sont regroupées dans le Tableau I.6.

Tableau I.6 : Conditions d'analyse des métaux en SAA mode flamme (Perkin Elmer)

Elément	λ (nm)	Fente (nm)	LD (mg.l ⁻¹)	LL (mg.l ⁻¹)
<i>Cadmium</i>	228,8	0,7	0,022	1
<i>Cuivre</i>	324,8	0,7	0,091	5
<i>Fer</i>	213,8	0,7	0,048	5
<i>Manganèse</i>	283,3	0,7	0,345	10
<i>Plomb</i>	302,2	0,2	4,800	251
			0,140	5
<i>Zinc</i>	279,5	0,2	0,020	10

LD = Limite de détection calculée lors de ce travail

LL = Limite de linéarité supérieure (données constructeur)

Les conditions analytiques des mesures en mode four sont rassemblées dans le Tableau I.7. Les programmes détaillés sont présentés dans l'Annexe I.2. Les limites de détection de l'appareil ont été réalisées et calculées en suivant le protocole suggéré par le fabricant. La procédure consiste à l'analyse répétée ($n = 10$) de l'eau servant à la mesure du zéro de la gamme d'étalonnage (eau Milli-Q dans ce cas). La limite de détection correspond alors à la concentration conduisant à une absorbance égale à 3 fois l'écart-type de ces 10 répliqués (Annexe I.3).

Tableau I.7 : Conditions d'analyse des métaux en SAA mode four : conditions standards utilisées (les limites de détection ont été mesurées lors de ce travail)

Elément	λ (nm)	Volume (μ l)	LD (μ g.l ⁻¹)	Température (°C)	
				<i>Pyrolyse</i>	<i>Atomisation</i>
<i>Cadmium</i>	228,8	40	0,01	800	1600
<i>Cuivre</i>	324,8	20	0,12	1500	2300
<i>Plomb</i>	283,3	30	0,20	600	1800
<i>Zinc</i>	213,9	3	0,23	700	1800

I.2.1.3 - Préparation des gammes étalons

L'analyse en SAA nécessite la réalisation de standards pour l'établissement d'une courbe d'étalonnage. Ces standards sont réalisés à partir d'une solution étalon à 1 g.l⁻¹ du métal à doser (Merck) et sont acidifiés par HNO₃ (0,5 mol.l⁻¹) (Merck, Suprapur). Les dilutions successives sont réalisées en fioles jaugées en verre avec de l'eau Milli-Q (Milli-Q Plus 185, Millipore).

I.2.1.4 - Courbes d'étalonnage et évolution dans le temps

Par élément dosé, chaque série de mesure est précédée de la réalisation d'une gamme d'étalonnage. Plusieurs gammes d'étalonnage ont été utilisées entre 1995 et 1998 en fonction de la concentration des échantillons du BVUE :

- ⇒ Cadmium : * 0,1 à 1 $\mu\text{g.l}^{-1}$ (5 valeurs = 0 ; 0,1 ; 0,4 ; 0,7 et 1) ;
* 0,5 à 1 $\mu\text{g.l}^{-1}$ (3 valeurs = 0 ; 0,5 et 1) ;
- ⇒ Cuivre : * 2 à 20 $\mu\text{g.l}^{-1}$ (5 valeurs = 0 ; 2 ; 4 ; 10 et 20) ;
- ⇒ Plomb : * 1 à 10 $\mu\text{g.l}^{-1}$ (5 valeurs = 0, 1 ; 3 ; 5 et 10) ;
* 2 à 20 $\mu\text{g.l}^{-1}$ (5 valeurs = 0 ; 2 ; 6 ; 10 et 20) ;
- ⇒ Zinc : * 1 à 10 $\mu\text{g.l}^{-1}$ (3 valeurs = 0 ; 1 et 10).

Le nombre de gamme d'étalonnage effectué varie d'un élément à un autre car, dans le cas du zinc essentiellement, la majeure partie des échantillons a été analysée en mode flamme. La variable caractéristique de la qualité de la réponse du spectrophotomètre en fonction du temps et en fonction de la concentration du standard est la sensibilité. Elle est définie comme étant le rapport entre la DO (absorbance mesurée) et la concentration. Les points de la Figure I.11 représentent les valeurs minimales, maximales et moyennes des absorbances mesurées pour une concentration de standard donnée. Les moyennes sont calculées à l'aide des absorbances détectées lors de la réalisation de toutes les gammes d'étalonnage de 1995 à 1998. Quel que soit l'élément considéré, la sensibilité de l'appareil est relativement linéaire dans la gamme de concentration utilisée lors de ce travail (Figure I.11), ce qui démontre une bonne linéarité des courbes d'étalonnage et ainsi une qualité satisfaisante des analyses.

En considérant par exemple le standard de milieu de gamme ($0,5 \mu\text{g.l}^{-1}$ pour le cadmium, $10 \mu\text{g.l}^{-1}$ pour le cuivre et le plomb, le cas du zinc n'a pas été traité du fait du très faible nombre de gamme d'étalonnage effectué), la sensibilité du spectrophotomètre d'absorption atomique varie en fonction du temps (Figure I.12). En 4 ans d'utilisation, le coefficient de variation (défini comme le rapport entre l'écart-type et la moyenne de l'ensemble des absorbances mesurées) est de 16 %, 12 % et 17 % pour le Cd, le Cu et le Pb respectivement. Cet écart est plus important pour les standards dont les concentrations sont plus faibles. Ces variations peuvent avoir plusieurs causes dont : le standard et sa préparation, le four électrothermique, les conditions d'injection de l'échantillon. Dans le cas de cette étude, l'absorbance mesurée par le spectrophotomètre d'absorption atomique est relativement répétable sur une période de 4 ans.

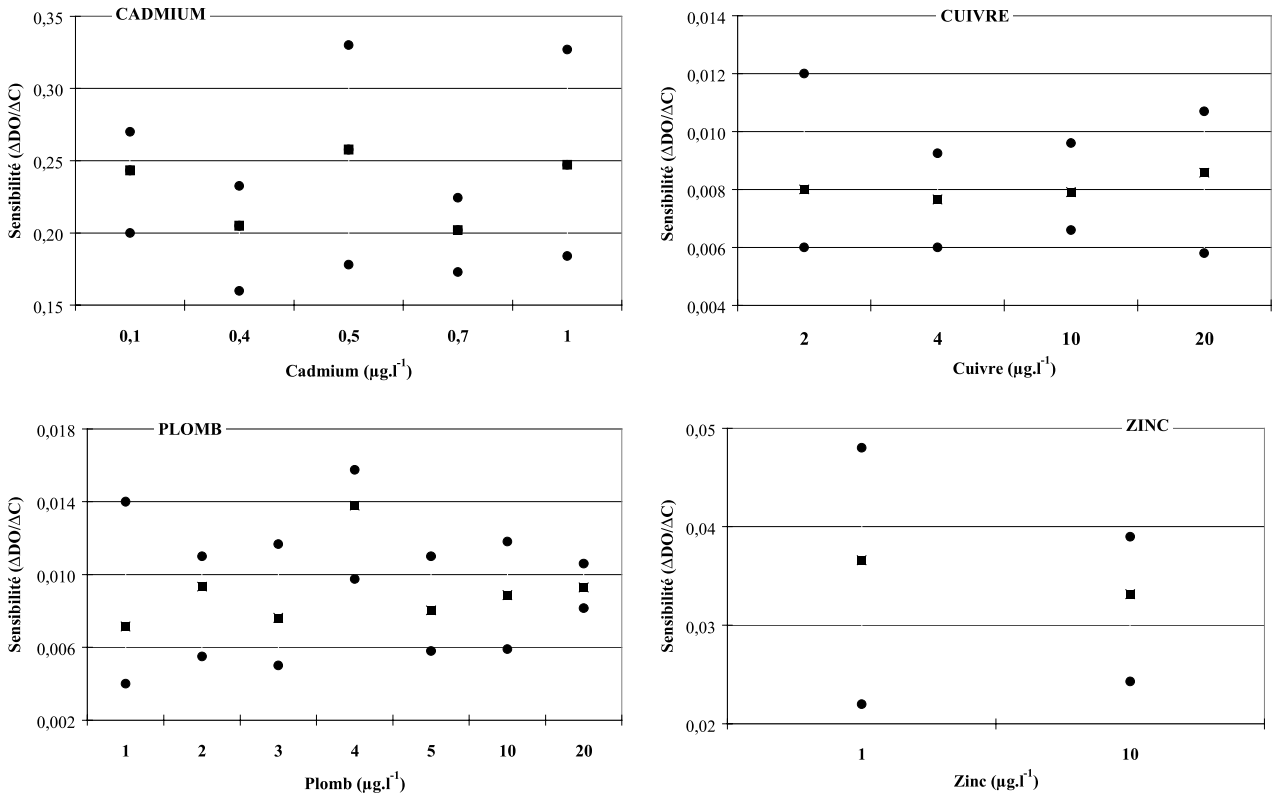


Figure I.11 : Sensibilité du spectrophotomètre d'absorption atomique en fonction de la concentration du standard (valeurs moyennes, minimales et maximales ; n varie de 3 à 16 gammes d'étalonnage)

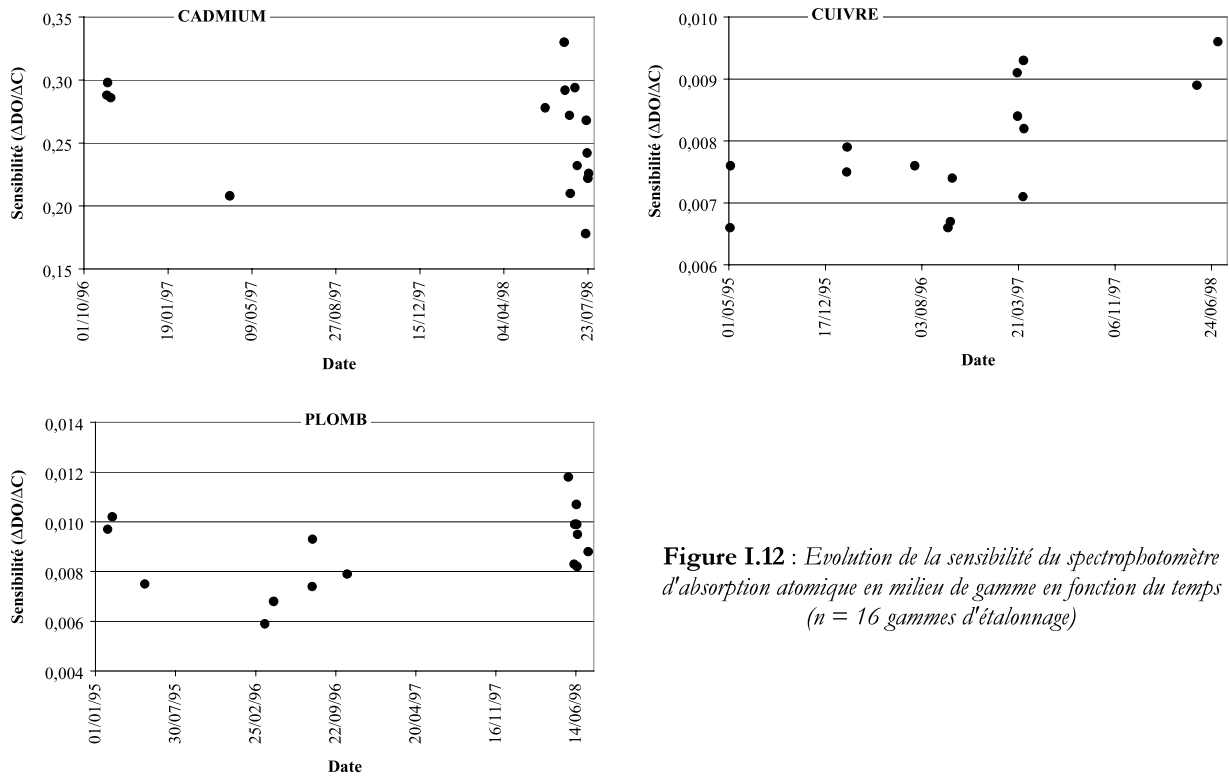


Figure I.12 : Evolution de la sensibilité du spectrophotomètre d'absorption atomique en milieu de gamme en fonction du temps (n = 16 gammes d'étalonnage)

I.2.1.5 - Validation

Trois échantillons certifiés dissous ont été utilisés pour valider les résultats obtenus à l'aide de la technique analytique utilisée lors de ce travail pour la mesure des métaux traces. Ces échantillons certifiés ont été retenus selon deux critères : l'un est la nature de leur matrice qui est proche de celle des différents échantillons analysés, l'autre concerne les niveaux de concentration en éléments métalliques qui s'apparentent à ceux que l'on s'attend à trouver dans les échantillons collectés sur le BVUE. Les échantillons certifiés retenus sont :

- ✓ le NIST 1643c : "Trace elements in water", U.S. Department of Commerce, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD 20 899, USA ;
- ✓ le SPS - WW1 : "Waste Water n°1", Spectra-Pure Standards, Promochem, Molshelm, France ;
- ✓ le SPS - SW2 : "Surface Water n°2", Spectra-Pure Standards, Promochem, Molshelm, France.

Ces trois échantillons certifiés ont été analysés pour valider chaque gamme d'étalonnage. Lors d'une journée d'analyse, les échantillons certifiés ont été régulièrement dosés (une fois tous les 30 à 40 échantillons) pour s'assurer de la stabilité de la mesure d'absorbance au cours de la journée. Pour l'ensemble des métaux traces étudiés, les écarts entre les valeurs mesurées et les valeurs certifiées sont inférieurs à 10 % (Tableau I.8). Ces résultats démontrent que la qualité des concentrations calculées par l'appareil est satisfaisante.

Tableau I.8 : Comparaison des concentrations métalliques mesurées et certifiées des trois échantillons dissous de référence (les mesures ont été faites par SAA en mode four électrothermique et en mode flamme ; valeurs en $\mu\text{g.l}^{-1}$)

		NIST 1643c	SPS – WW1	SPS – SW2
Cadmium	Valeur mesurée	12,2 ± 1,2	20,2 ± 3,3	2,41 ± 0,25
	Valeur certifiée	12,2 ± 1,0	20,1 ± 0,1	2,50 ± 0,01
	Nombre de mesure	29	16	18
	Ecart (%)	0	0	3
Cuivre	Valeur mesurée	21,7 ± 1,9	403 ± 28	98 ± 20
	Valeur certifiée	22,3 ± 2,8	401 ± 2	100 ± 1
	Nombre de mesure	27	16	24
	Ecart (%)	3	1	2
Plomb	Valeur mesurée	34,5 ± 0,9	103,4 ± 11,8	24,1 ± 2,0
	Valeur certifiée	34,5 ± 2,1	99,5 ± 0,5	24,8 ± 0,1
	Nombre de mesure	40	20	20,3
	Ecart (%)	2	4	
Zinc	Valeur mesurée	70,1 ± 5,9	617 ± 39	95 ± 6
	Valeur certifiée	73,9 ± 0,9	600 ± 10	100 ± 1
	Nombre de mesure	33	32	20
	Ecart (%)	5	3	6

1.2.1.6 - Conclusions

La sensibilité du spectrophotomètre d'absorption atomique est stable quelle que soit la concentration du standard analysée, mais également au cours du temps. Ainsi, les mesures de concentration faites jusqu'à 4 ans d'intervalle ne sont que faiblement influencées par la dérive analytique (de l'ordre de 10 à 15 %). De plus, la validation à l'aide d'échantillons certifiés (répétabilité journalière et annuelle) montrent que les concentrations métalliques (Cd, Cu, Pb et Zn) mesurées lors de ce travail sont satisfaisantes et fiables.

I.2.2 – Choix du protocole d'analyse des échantillons du BVUE

D'après le paragraphe I.1.2, il apparaît une très grande diversité dans la nature des échantillons prélevés sur le BVUE. Ils ont été prélevés sous différentes formes (solides, particules en suspension dans l'eau, liquides visqueux) et présentent des caractéristiques chimiques variables (pH, composition ionique, teneur en matière organique, MES, etc.). L'objectif de ce travail étant de déterminer les concentrations dissoutes et particulaires métalliques de ces différents échantillons, il a donc été nécessaire d'utiliser le même protocole pour tous les échantillons afin de pouvoir établir des comparaisons (Lecomte, 1996). Plusieurs questions se sont donc posées sur le protocole à employer :

- ⇒ quel type de séparation doit-on utiliser pour déterminer les métaux dissous ?
- ⇒ quel type de digestion acide doit-on utiliser pour une extraction satisfaisante des métaux ?
- ⇒ quelle masse de matériel particulaire est nécessaire à une mesure fiable de leur teneur métallique ?
- ⇒ est-il indispensable de mesurer les métaux sous forme particulaire après avoir isolé les solides ou peut-on les obtenir par différence entre les métaux totaux et les métaux dissous ?

I.2.2.1 – Synthèse bibliographique des procédures employées dans la détermination des métaux traces

La détermination des métaux traces demande une préparation et un traitement particulier des échantillons. Il est intéressant de recenser les méthodes existantes ainsi que de comparer leurs avantages et inconvénients respectifs.

✓ Séparation des phases dissoute et particulaire : cette séparation est communément obtenue par filtration ou par des méthodes mettant en jeu les phénomènes de décantation naturelle ou accélérée par centrifugation.

La méthode la plus fréquente est la **filtration** sur des filtres de 0,45 μm de porosité, car elle correspond à la définition classique des phases dissoute et particulaire. Cependant, cette méthode comporte quelques désavantages (Horowitz, 1994) :

- ⇒ le coût et le temps de manipulation sont importants ;
- ⇒ quand la concentration en MES est forte, l'obtention d'une quantité suffisante de particules peut prendre beaucoup de temps ; ainsi moins de 200 ml d'eaux usées suffisent pour colmater des filtres dont le diamètre est de 47 mm : il faut donc remplacer les filtres très fréquemment ;
- ⇒ la faible quantité d'échantillon solide collectée sur chaque filtre (quelques dizaines de milligrammes) peut poser des difficultés analytiques : échantillon non homogène et sensibilité insuffisante de l'appareil de mesure.

L'étape de filtration peut également être la source d'une contamination. Afin de limiter ce risque, il faut conserver les membranes en milieu acide concentré pendant 12 à 24 heures (Welté et Montiel, 1980). Cependant, l'utilisation d'un acide trop concentré a pour conséquence d'activer la membrane qui devient alors adsorbante des métaux dissous. La qualité de l'acide utilisé pour le lavage de la membrane filtrante dépend de la nature des filtres. De plus, lors de la filtration, la phase colloïdale n'est pas retenue. Un autre point négatif à apporter à la filtration est la variation progressive de la porosité des membranes due à leur colmatage.

La **centrifugation** est souvent utilisée comme une première étape précédant une filtration au diamètre de pore souhaité (Flores-Rodriguez, 1992). La centrifugation ou l'ultracentrifugation peuvent également être utilisées seule comme moyen de séparation des fractions dissoute et particulaire (Salim et Cooksey, 1981). Afin de minimiser l'adsorption des métaux sur les surfaces des filtres et de la vaisselle, Salim et Cooksey (1981) préconisent plutôt la centrifugation que la filtration. Un point positif à apporter à la centrifugation est l'agglomération des fines particules en plus grosses ce qui implique un temps de centrifugation de ces particules moins important que celui prévu. Pour une centrifugation donnée, il existe des durées de centrifugation limites au delà desquelles il n'y a pas de séparation supplémentaire des particules. A titre indicatif, cette valeur pour les eaux de rivière est de 30 mn à 5 720 g (Salim et Cooksey, 1981). Dans ces conditions, la plupart des particules ayant un diamètre supérieur à 0,5 μm sont séparées. Selon ces auteurs, la centrifugation est préférable à la

filtration pour la séparation dissous/particulaire dans les eaux naturelles. Cependant, lorsque la concentration en MES est faible, ou lorsque le nombre d'échantillons est important, la centrifugation ne semble pas être un bon choix (Horowitz, 1994).

Des mesures de vitesse de **décantation** dans des cônes Imhoff ont été effectuées par Chebbo (1992). Il apparaît que l'efficacité massique et volumique maximale semble atteinte en 2 h. Mais, cette séparation ne correspond pas à une séparation nette entre dissous et particulaire. Horowitz (1994) soulève le fait que des problèmes d'échange chimique peuvent intervenir lors de la décantation car l'opération s'effectue à température ambiante. Pour y remédier, il propose de travailler à + 4°C et dans l'obscurité. D'autre part, la décantation des particules fines peut prendre plusieurs jours.

D'après ces considérations théoriques, et dans le cas de ce travail où le nombre d'échantillons est important et doit être traité au plus vite, la technique de filtration semble être la plus appropriée. Les analyses de métaux dissous sur des échantillons récupérés sur le site d'étude sont indispensables car les biais concernant l'extrapolation des résultats d'une étude d'un site à un autre peuvent être importants.

✓ Méthodes de digestion acide¹ : l'attaque acide est indispensable dans le traitement des sédiments car les acides forts permettent une extraction des métaux totaux particulaires (Flores-Rodriguez, 1992). Dans le cas de la digestion par les acides nitrique et perchlorique, il ne s'agit pas d'une attaque totale des particules car il reste presque toujours en fin de digestion un résidu riche en silice et en composés organiques (Estèbe, 1991). Cependant, de nombreux auteurs ont montré que la digestion HNO₃-HClO₄ est l'une des plus performante pour l'attaque d'échantillons très pollués (Robbe, 1984 ; Estèbe, 1991).

Dastugue *et al.* (1990) ont suivi 3 méthodes d'extraction des métaux totaux particulaires sur des eaux de ruissellement de chaussées : la fusion alcaline (sur un résidu de 0,01 g calciné à 1 000 °C, utilisation de 0,5 g de métaborate de lithium et de 0,25 g d'acide borique à 1 050 °C), une attaque acide HNO₃-HCl (1 : 1) et une attaque acide en four à micro-ondes. Aucune des trois méthodes ne semble meilleure que les autres, les résultats étant très variables d'un élément métallique à un autre.

¹ Le terme de "digestion acide" sera constamment employé dans ce rapport car le terme de "minéralisation" ne convient qu'aux attaques acides détruisant en totalité la matrice organique et minérale ; l'emploi seul ou en mélange de l'acide fluorhydrique permet de qualifier une attaque acide de minéralisation.

Flores-Rodriguez (1992) a testé les principales attaques par des acides concentrés (en amenant les échantillons à sec) utilisées pour extraire les métaux totaux particulières de sédiments en réseau unitaire ou pluvial, soit :

- HF-HClO₄ (5 : 1),
- HNO₃-HClO₄ (5 : 1),
- H₂O₂-HNO₃ (1 : 1),
- HNO₃-HCl (4 : 1) - HF,
- HCl-HF (1 : 1) après calcination.

Ses résultats montrent que l'efficacité de ces méthodes dépend de la nature de l'échantillon et du métal considéré. Cependant, le dernier type d'extraction semble être le plus efficace tout en conduisant à des pertes de métaux volatils tel que le cadmium. Marchandise *et al.* (1982), qui ont également comparé différentes digestions sur des sédiments de rivière et des boues de station d'épuration, montrent que la digestion acide précédemment citée (HCl-HF) est la plus efficace pour les différents métaux et échantillons. Bourcier et Sharma (1980) ont comparé statistiquement, sur 40 échantillons de ruissellement urbain, 2 extractions acides, HNO₃-HCl et HNO₃-HF. Il apparaît que les 2 méthodes donnent des résultats globalement équivalents pour les métaux testés (Cd, Cr, Cu, Fe, Pb et Zn), à l'exception du plomb pour des concentrations supérieures à 30 mg.l⁻¹ où la valeur donnée par la digestion HNO₃-HCl est plus importante. La digestion employant de l'acide fluorhydrique est reconnue comme étant celle qui permet de récupérer les métaux associés à la fraction argileuse ou siliceuse. Les concentrations obtenues par ce type d'extraction doivent normalement être les plus fortes. Cependant, si cette fraction de métaux particulières n'est pas significative, la différence entre les concentrations obtenues ne sera pas visible (Bourcier et Sharma, 1980).

Il apparaît très délicat de comparer des résultats de digestion acide, car les conditions expérimentales telles que les acides employés, la pression, la température, l'utilisation d'un récipient ouvert ou fermé varient beaucoup. De plus, ces différentes études montrent que les résultats obtenus sont fonction de la nature de l'échantillon et de l'élément métallique dosé. Ainsi, comme pour les métaux dissous, la mise au point d'un protocole spécifique aux échantillons récoltés sur le BVUE semble nécessaire.

I.2.2.2 – Analyse des métaux dissous

Les différents tests ont été réalisés sur de l'eau usée prélevée à l'usine de pré-traitement de Clichy (agglomération de la banlieue nord-ouest de Paris) le 23/08/1995. Les prélèvements sur le BVUE n'étant encore pas opérationnels, ces tests ont été entrepris sur ces eaux dont la nature est proche de celles prélevées à l'exutoire du BVUE. Seuls le cuivre, le plomb et le zinc ont été analysés durant cette phase. L'objectif de cette manipulation a été de trouver une méthode de séparation et d'analyse des métaux dissous rapide et fiable. Les comparaisons entre les séparations par décantation et par centrifugation, et la filtration classique à $0,45\ \mu\text{m}$ ont été réalisées.

Les protocoles utilisés sont rassemblés sur la Figure I.13. Six tests ont été réalisés avec des temps de décantation variables (2, 3, 4, et 5 heures). La filtration a été effectuée par l'intermédiaire d'une trompe à eau. L'unité de filtration est en polyéthylène. Les filtres employés sont des filtres en nitrate de cellulose (Sartorius 11 306) de porosité $0,45\ \mu\text{m}$ et de 47 mm de diamètre, qui sont totalement attaqués par la digestion acide. Ils sont préalablement lavés dans une solution d'acide chlorhydrique à 5 % pendant 24 heures, puis rincés par 500 ml d'eau Milli-Q (Milli-Q 185 Plus, Millipore).

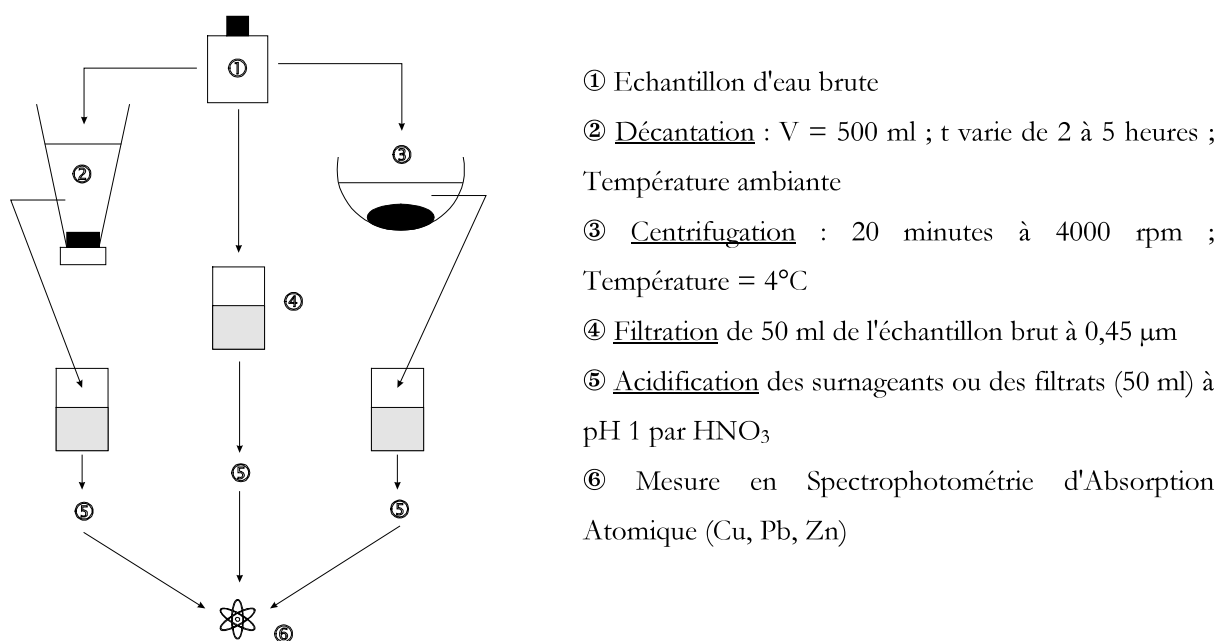


Figure I.13 : Protocole utilisé pour la comparaison entre la décantation et la centrifugation d'eau usée

Les concentrations métalliques de cuivre, de plomb et de zinc, mesurées dans les surnageants de décantation et de centrifugation, ainsi que dans le filtrat, sont représentées sur la Figure I.14 (Annexe I.4).

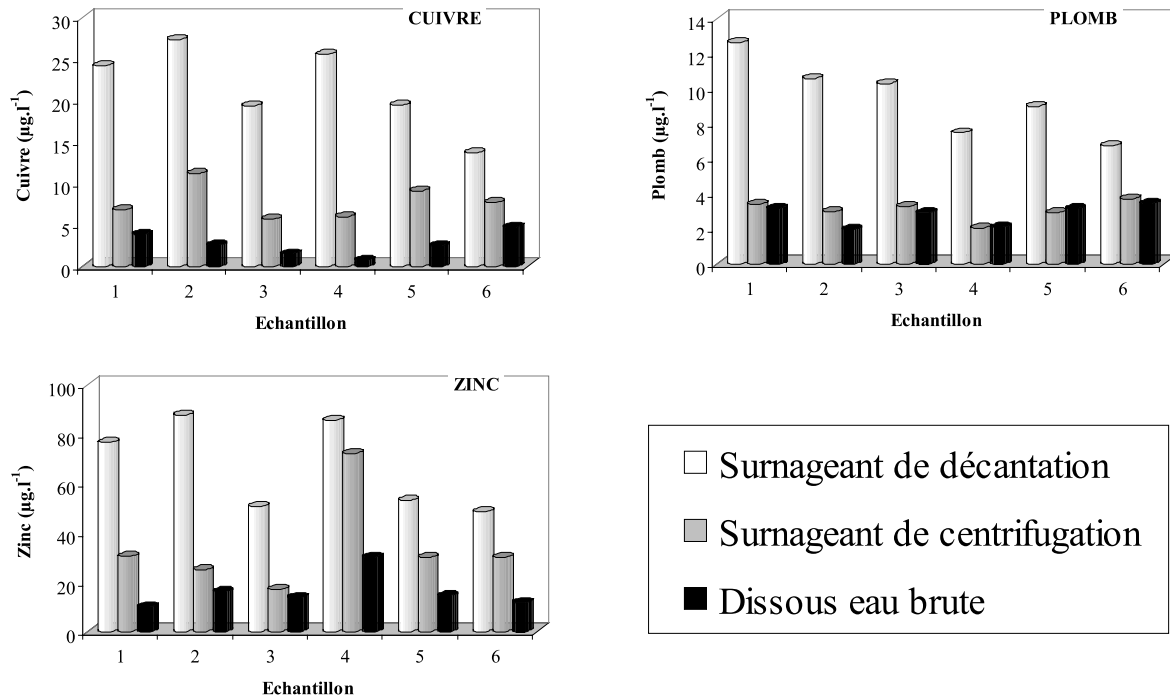


Figure I.14 : Concentrations de cuivre, de plomb et de zinc dans les surnageants de décantation et de centrifugation et dans le filtrat d'eau usée (les durées de décantation en cône Imhoff des échantillons 1 à 6 sont respectivement de 2, 3, 3, 3, 4 et 5 heures)

D'une manière générale, les concentrations métalliques sont toujours plus importantes dans le surnageant de la décantation que dans celui de la centrifugation, la différence étant variable suivant le métal considéré. La centrifugation, pour un temps de traitement inférieur, permet une meilleure séparation des métaux dissous et particuliers (décantation artificielle de particules fines et des colloïdes). De plus, en comparant le surnageant de centrifugation et le filtrat, les concentrations métalliques de cuivre et de zinc sont plus élevées pour la centrifugation d'un facteur 2 à 8 et 2 respectivement, et voisines dans le cas du plomb. Ceci indique que la centrifugation seule ne permet pas d'estimer de façon satisfaisante les métaux dissous, sauf dans le cas du plomb.

Les techniques de décantation et de centrifugation, telles qu'elles ont été réalisées lors de ce travail, ne permettent pas une séparation satisfaisante des métaux dissous et particuliers. Ainsi, l'obtention des métaux dissous s'appuiera donc sur la filtration d'un volume de 20 à 50 ml d'eau brute bien homogénéisée sur des membranes en nitrate de cellulose de 0,45 µm (Sartorius 11 306) préalablement lavées 24 heures dans HCl 5 %, puis rincées avec 500 ml d'eau Milli-Q (Milli-Q 185 Plus, Millipore). La filtration d'un tel volume dure entre 5 et 15 minutes en fonction de la concentration en MES de l'échantillon.

I.2.2.3 – Détermination de la masse minimale de particules nécessaire à l'analyse des métaux

Cette expérience a pour but de déterminer la masse de matière sèche minimale pour l'obtention d'une valeur fiable de métaux particulaires. En effet, les contraintes liées au volume des échantillons du BVUE disponible pour l'analyse des métaux traces ont imposé de travailler avec des masses de matières sèches relativement faibles. Ces tests ont été réalisés en deux essais sur des MES collectées par temps sec à l'exutoire du BVUE les 15/11/1995 et 27/02/1996. La digestion employée est celle utilisant de l'acide nitrique et de l'acide perchlorique.

✓ Premier essai : 25 litres d'eaux usées de temps sec ont été prélevés manuellement à l'exutoire du BVUE le 15/11/1995 vers 10h30, la hauteur d'eau dans le collecteur était d'environ 25 cm (hauteur maximale de temps sec). Les échantillons ont été tamisés à 4 mm pour ôter les déchets grossiers induisant une forte hétérogénéité dans l'échantillon. Afin d'obtenir une masse importante de particules, l'échantillon a subi des centrifugations successives de plusieurs fractions du même échantillon dans un même tube à centrifuger. Le culot de centrifugation est récupéré dans un récipient et séché à 60°C, jusqu'à ce que son poids reste constant. Il est ensuite homogénéisé par broyage dans un mortier en porcelaine. Différentes masses sèches, soit 115, 202, 500 et 1 052 mg ont été digérées. Les digestions acides ont été dupliquées, et le cuivre, le plomb et le zinc ont été analysés sur les minéralisats.

Les résultats sont synthétisés dans le Tableau I.9 et dans la Figure I.15 (Annexe I.5). Les teneurs métalliques moyennes mesurées à partir des différentes masses de matières sèches sont relativement voisines. En ce qui concerne le plomb, plus la masse minéralisée est importante, plus la teneur de plomb semble faible. Ceci suggère que la digestion acide est moins efficace lorsque la quantité d'échantillon est importante. Or, ce phénomène est inversé dans le cas du zinc où la teneur augmente très faiblement avec la masse d'échantillon. Si l'on considère les écarts relatifs entre les duplicats (Tableau I.9), ces derniers sont faibles pour les échantillons de 200, 500 et 1 050 mg. Pour l'échantillon de 110 mg les écarts absolus deviennent supérieurs ou égaux à 10 % (sauf pour le cuivre). Toutes ces observations permettent de penser que les différences observées sont plutôt dues à un problème d'homogénéité des échantillons qu'à un problème de limite de détection de l'appareil de mesure ou de conditions de minéralisation.

Tableau I.9 : Teneurs métalliques moyennes et écarts relatifs entre les duplicats d'extraction

Masse sèche(g)	Cuivre		Plomb		Zinc	
	$mg.kg^{-1} m.s.$	%	$mg.kg^{-1} m.s.$	%	$mg.kg^{-1} m.s.$	%
0,11	460	5	490	15	1 430	10
0,20	440	2	490	6	1 500	4
0,50	450	6	460	1	1 540	3
1,05	430	0	430	1	1 560	4

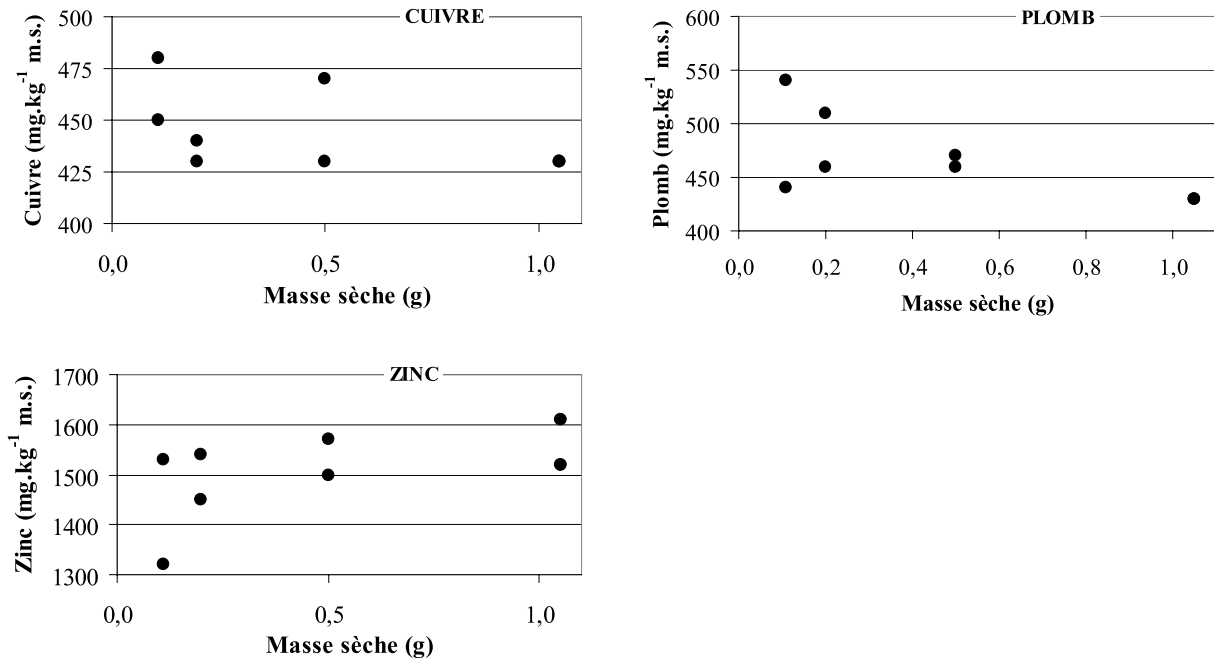


Figure I.15 : Teneurs de cuivre, de plomb et de zinc en fonction de la masse de MES digérée ($n = 2$)

✓ Second essai : les résultats précédents montrent que, avec l'équipement et le protocole utilisé, la mesure des métaux particuliers peut être réalisée sur une masse de particules sèches d'environ 100 mg. Il est apparu nécessaire de vérifier ce résultat avec un nombre de réplicats plus important et également de tester des masses sèches plus faibles. Pour ce faire, des eaux usées de temps sec ont été de nouveau prélevées à l'exutoire du BVUE le 27/02/1996 à 12h. Cet échantillon de 25 litres a été traité de la même façon. Cette fois, quatre réplicats ont été réalisés sur les masses sèches de 29, 77 mg, et un duplicat pour 186 mg (vérification des résultats précédents).

Les résultats obtenus sont représentés sur la Figure I.16 (Annexe I.6). Les résultats pour les masses 186 mg et 77 mg sont semblables avec des dispersions relatives variant de 3 à 13 %. En revanche, pour la masse la plus faible, à savoir 29 mg, les teneurs métalliques moyennes mesurées sont soit beaucoup plus fortes que les précédentes (pour le cuivre et le zinc), soit plus faible (cas du plomb), et ceci avec des dispersions relatives de l'ordre de 25 %. Ceci indique que des erreurs

importantes surviennent : erreur sur la pesée d'une masse trop faible, problème de représentativité des sous-échantillons insuffisamment homogènes.

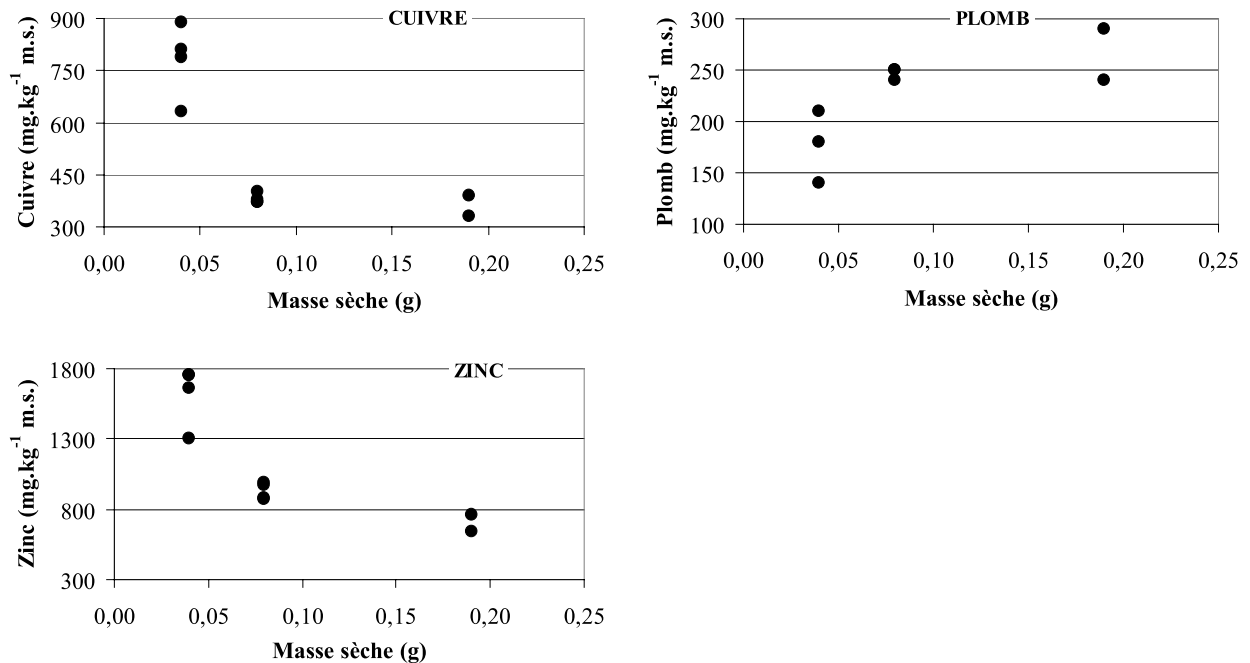


Figure I.16 : Teneurs de cuivre, de plomb et de zinc en fonction de la masse de MES digérée ($n = 2$ à 4)

En considérant les dispersions maximales obtenues sur les teneurs métalliques des deux essais (Figure I.17), il apparaît que plus la masse de matière sèche digérée est faible et plus la qualité des analyses se détériore.

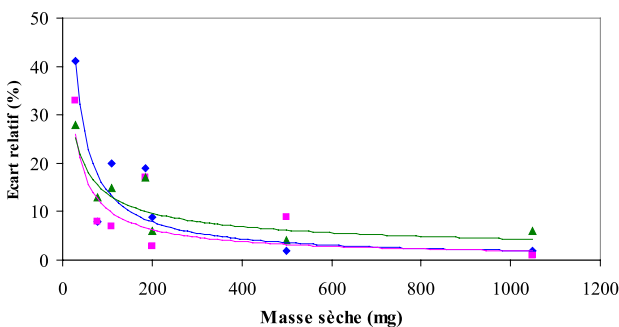


Figure I.17 : Evolution des dispersions maximales des teneurs métalliques en fonction de la masse sèche de MES prélevées dans les eaux usées les 15/11/1995 et 27/02/1996

En se fixant un écart relatif d'environ 20 % (usuellement retrouvé en chimie de l'environnement), la conclusion est donc que la masse minimale de particules sèches à utiliser pour la digestion acide et l'analyse des métaux traces (Cu, Pb et Zn par exemple) est de 100 mg.

I.2.2.4 – Choix de la méthode de digestion acide

Ayant comme objectif de réaliser un bilan global du cheminement des métaux à l'échelle du bassin versant urbain entier, il s'avère nécessaire de trouver une méthode de digestion acide applicable à tous les échantillons recueillis sur le BVUE, dissous ou particulaires. A cet effet, plusieurs types d'échantillons de réseau ont été recueillis par temps sec, manuellement, le 14/12/95 à 14 h, à l'exutoire du BVUE : eaux usées (28 litres), dépôt en réseau, biofilm formé sur les parois du collecteur Rivoli. Ces échantillons ont des caractéristiques différentes : teneur en matière organique, teneur en métaux, granulométrie, etc. Dans un souci d'homogénéité, tous les échantillons ont été tamisés à 4 mm. Les différentes digestions acides ont été effectuées en double, soit sur 100 mg à 1 g de matière sèche, soit sur 20 ml d'échantillon dissous d'eaux usées. Par ailleurs, l'intérêt d'une évaporation préalable de l'échantillon total avant la digestion acide a été étudié. Les équipements étant en cours de mise en place à cette période, des tests similaires n'ont pu être effectués sur des échantillons de temps de pluie.

Dans la littérature, de nombreuses méthodes de digestion acide sont proposées (cf. paragraphe I.2.2.1). Ne pouvant toutes les reproduire, cinq protocoles ont été appliqués aux échantillons précédemment décrits. Ces méthodes ont été choisies car elles semblent particulièrement bien adaptées aux échantillons fortement organiques tels que le sont la majeure partie des échantillons urbains. Les différentes extractions ont été réalisées sous une hotte aspirant les vapeurs acides et un couvercle en plexiglas disposé au dessus des béchers afin de protéger les échantillons des dépôts de poussières du laboratoire (contamination extérieure réduite).

① Digestion Fluorhydrique / Perchlorique : il s'agit d'une minéralisation des argiles et des silicates permettant d'extraire la totalité des métaux. Dans un bécher en téflon de 100 ml, les étapes successives suivantes sont réalisées :

- peser l'échantillon sec (0,1 à 1 g) ou prélever 20 ml d'échantillon brut,
- ajouter 10 ml d'acide fluorhydrique 40 % (Merck Suprapur) et 2 ml d'acide perchlorique 70 % (Merck Suprapur),
- chauffer sur les bancs à sable (110°C) jusqu'à l'obtention d'une consistance pâteuse,
- ajouter à nouveau 2 ml d'acide perchlorique 70 % et chauffer jusqu'à siccité,
- ajouter 10 ml d'acide nitrique 1M (Merck, Suprapur) et réchauffer quelques minutes,
- laisser refroidir et transvaser le contenu du bécher dans un tube à centrifuger en polyéthylène de 50 ml,
- rincer le bécher avec 20 ml d'acide nitrique 1M (Merck, Suprapur) et transvaser dans le

même tube à centrifuger,

- centrifuger à 3 000 g à 4°C pendant 20 mn,
- transvaser le surnageant dans un flacon en polyéthylène de 100 ml, préalablement taré, pour déterminer la quantité finale de minéralisat qui sera analysé.

② Digestion Nitrique / Perchlorique : de nombreux auteurs ont montré que ce type de digestion est l'une des plus performantes pour les échantillons urbains très contaminés en métaux (Robbe, 1984 ; Flores-Rodriguez, 1992 ; Estèbe, 1991). Dans un bécher en téflon de 100 ml, les étapes suivantes sont effectuées :

- peser l'échantillon sec (0,1 à 1 g) ou prélever 20 ml d'échantillon brut,
- ajouter 2 ml d'acide perchlorique 70 % (Merck, Suprapur) et 18 ml d'acide nitrique 65 % (Merck, Suprapur) avec précaution pour éviter les projections,
- chauffer à 110°C sur des bancs à sable jusqu'à siccité,
- laisser refroidir à température ambiante,
- ajouter dans le bécher 10 ml d'acide nitrique 1M (Merck, Suprapur),
- chauffer à nouveau le bécher à 110°C jusqu'à obtention d'une solution marron - jaune (20 mn),
- transvaser le contenu du bécher dans un tube à centrifuger en polyéthylène de 50 ml,
- rincer le bécher avec 20 ml d'acide nitrique 1M (Merck, Suprapur) et transvaser dans le même tube à centrifuger,
- centrifuger à 3 000 g à 4°C pendant 20 mn,
- transvaser le surnageant dans un flacon en polyéthylène de 100 ml, préalablement taré, pour déterminer la quantité finale de minéralisat qui sera analysé.

③ Digestion Fluorhydrique / Perchlorique / Nitrique : ce protocole est une combinaison des deux précédents (Flores-Rodriguez, 1992). Dans un bécher en téflon de 100 ml, le protocole suivant est appliqué :

- peser l'échantillon sec (0,1 à 1 g), ou prélever 20 ml d'échantillon brut,
- ajouter 10 ml d'acide fluorhydrique 40 % (Merck, Suprapur), 2 ml d'acide perchlorique 70 % (Merck, Suprapur) et 10 ml d'acide nitrique 65 % (Merck, Suprapur),
- chauffer à 110°C sur des bancs à sable jusqu'à siccité,
- ajouter 10 ml d'acide nitrique 1M et réchauffer quelques minutes,
- laisser refroidir et transvaser le contenu du bécher dans un tube à centrifuger en polyéthylène de 50 ml,

- rincer le bécher avec 20 ml d'acide nitrique 1M (Merck, Suprapur) et transvaser dans le même tube à centrifuger,
- centrifuger à 3 000 g à 4°C pendant 20 mn,
- transvaser le surnageant dans un flacon en polyéthylène de 100 ml, préalablement taré, pour déterminer la quantité finale de minéralisat qui sera analysé.

④ Digestion Nitrique / Peroxyde d'hydrogène : ce protocole est utilisé par le Syndicat Inter-départemental pour l'Assainissement de l'Agglomération Parisienne (SIAAP). Cette technique de digestion a pour avantage d'être rapide et facilement réalisable, mais elle ne s'applique qu'aux échantillons liquides, en l'occurrence ici sur les eaux usées. Dans un bécher en téflon de 100 ml, les étapes suivantes sont réalisées :

- introduire 50 ml d'échantillon liquide,
- ajouter 2 % en volume (soit 1 ml) de peroxyde d'hydrogène 30 % (Prolabo, Normapur) et 1 % (0,5 ml) d'acide nitrique 65 % (Merck, Suprapur),
- chauffer à 85°C pendant 1 h sur des bancs à sable,
- laisser refroidir et transvaser le contenu du bécher dans un tube à centrifuger en polyéthylène de 50 ml,
- centrifuger à 3 000 g pendant 20 mn,
- transvaser le surnageant dans un flacon en polyéthylène de 100 ml, préalablement taré, pour déterminer la quantité finale de minéralisat qui sera analysé.

⑤ Acidification à pH 1 : cette méthode n'a été appliquée que pour les métaux dissous. Elle n'a pas été employée pour les échantillons contenant des matières en suspension. L'acidification à pH 1 est effectuée en ajoutant 1 ml d'acide nitrique à 65 % dans 50 ml d'échantillon dissous. Les flacons en polyéthylène contenant les échantillons sont conservés à 4°C avant analyse.

✓ Intérêt d'une digestion acide sur les échantillons dissous : les échantillons dissous n'ont pas été évaporés avant les ajouts d'acides concentrés. La Figure I.18 rassemble les résultats de ce test pour le cuivre, le plomb et le zinc dans un filtrat d'eau usée (Annexe I.7). Pour le plomb, 3 méthodes donnent des résultats très voisins : la digestion HF-HClO₄, celle avec HNO₃-HF-HClO₄ et la simple acidification. Le plomb dissous obtenu par la digestion HNO₃-HClO₄ donne une valeur plus faible, alors que celui obtenu par l'extraction du SIAAP (H₂O₂-HNO₃) donne la valeur la plus forte. Dans le cas du cuivre, les 5 méthodes semblent donner des résultats voisins. Seules les 2 premières digestions

donnent des valeurs plus élevées, mais dans ce cas la dispersion est beaucoup plus élevée. Pour le zinc toutes les valeurs obtenues par les méthodes de digestion sont inférieures à celle donnée par l'échantillon acidifié à 1%. Deux hypothèses peuvent être proposées pour interpréter les différences entre les concentrations métalliques dissoutes mesurées. Lors des 3 premières digestions, les échantillons étant amenés à siccité, il faut nettoyer soigneusement les parois du bécher afin de récupérer la quasi-totalité des métaux adsorbés à sa surface. Or, cette étape délicate peut être la cause d'une perte de métaux significative. Les bons résultats de l'extraction du SIAAP peuvent donc s'expliquer par le fait que l'échantillon n'est pas amené à sec. Le deuxième point à souligner est la très faible concentration métallique mesurée lors de ce travail et donc le risque important de contamination par l'atmosphère du laboratoire ou par la verrerie malgré les précautions prises.

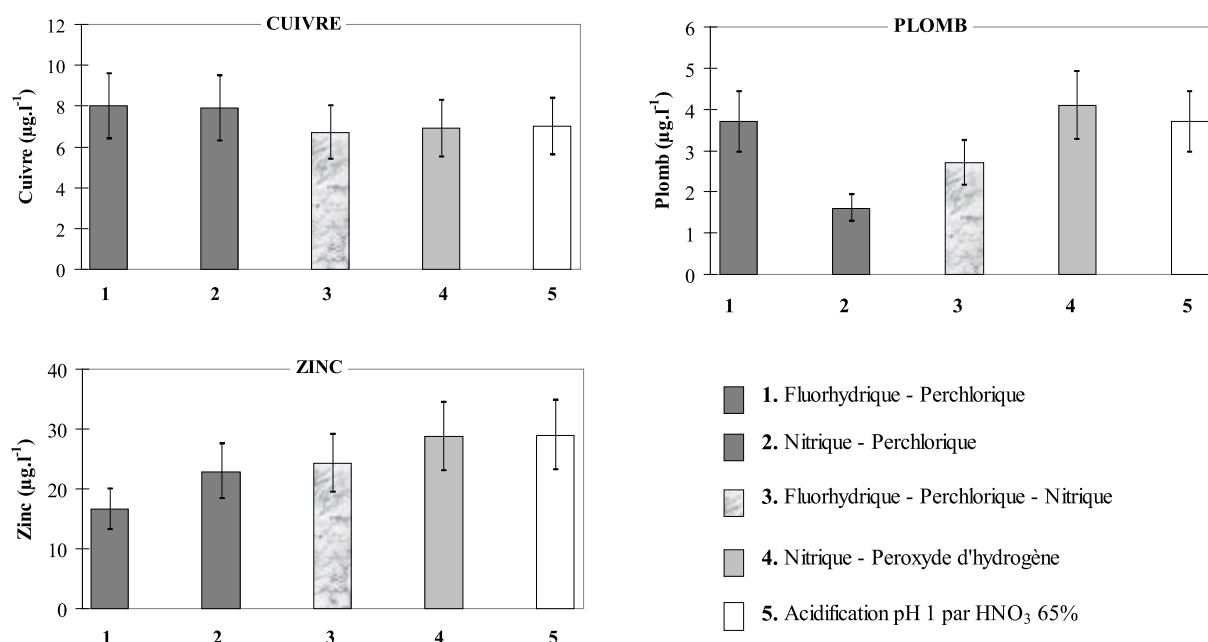


Figure I.18 : Concentrations métalliques déterminées par différents types de digestion acide dans le filtrat d'eau usée prélevée le 14/12/1995 à l'exutoire du bassin versant (moyenne \pm 20 %)

A la suite de ces observations, il semble que la digestion acide des échantillons dissous s'avère inutile et qu'une acidification par HNO_3 à 1 % est suffisante.

✓ Comparaison des extractions métalliques des 4 digestions acides choisies : les extractions ont été réalisées sur des particules en suspension dans l'eau (eaux usées brutes) sans remise à sec au préalable et sur des échantillons secs (dépôt grossier, biofilm, particules d'eaux usées). Dans le premier cas, on mesure des concentrations brutes (métal dissous + particulaire), dans le second des

teneurs particulières seulement. Les résultats concernant les échantillons totaux sont représentés sur la Figure I.19 (Annexe I.8) et ceux pour les métaux particuliers sur la Figure I.20 (Annexe I.9).

D'après la Figure I.19, pour tous les métaux, les meilleurs résultats sont donnés par la minéralisation HF-HClO₄. La qualité des blancs est semblable pour les 4 méthodes. Dans le cas du plomb et du cuivre, l'extraction H₂O₂-HNO₃ donne les concentrations les plus faibles (de 10 à 25 %). De plus, les dispersions obtenues par cette attaque acide sont importantes dans le cas du plomb et du zinc. La digestion HNO₃-HClO₄ semble préférable à HNO₃-HF-HClO₄ pour le cuivre. Ces résultats sont plutôt étonnants car la minéralisation HF-HClO₄, qui semble ici la plus intéressante, est proposée habituellement comme étant appropriée aux échantillons à forte teneur minérale. Or les valeurs de MVS des eaux usées de temps sec à l'exutoire du BVUE sont comprises entre 79 et 88 % (Gromaire-Mertz, 1998). Les MVS étant indicatrices de la teneur en matière organique, de tels taux indiquent des particules organiques. En effet, ces échantillons sont prélevés en aval du réseau d'assainissement, zone où les particules sont plus organiques qu'en amont dans les collecteurs (Ashley *et al*, 1994). L'efficacité moins bonne de la digestion HNO₃-HF-HClO₄ provient probablement du fait que l'action de l'acide fluorhydrique est compensée par l'action plus faible de l'acide nitrique qui est dilué. En comparant la minéralisation HNO₃-HF-HClO₄ à la minéralisation HF-HClO₄, le supplément d'acide nitrique n'apporte pas plus d'efficacité que les 2 ml d'acide perchlorique présents dans les 2 types de minéralisation. Pour des particules en suspension dans l'eau, l'attaque acide HF-HClO₄ semble devoir être retenue.

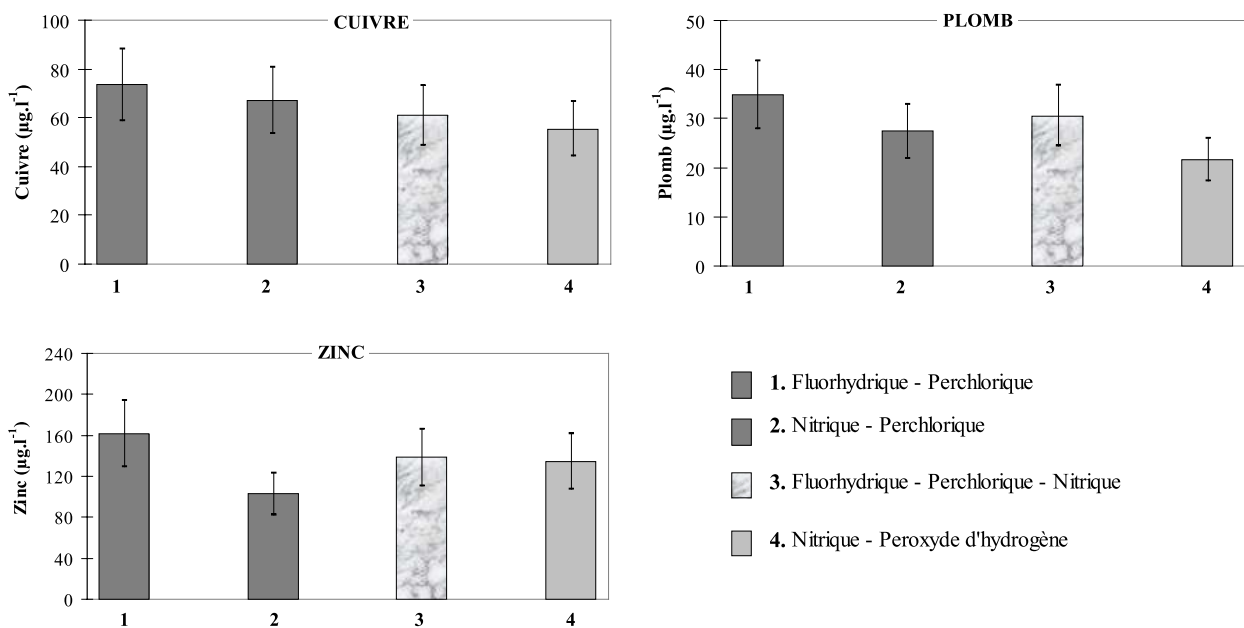


Figure I.19 : Concentrations métalliques totales dans les eaux usées brutes : comparaison entre 4 types de digestion acide (moyenne ± 20 %)

La Figure I.20, comparant les efficacités des digestions acides de 3 types de solides, montre que dans le cas du biofilm les 3 protocoles ont des efficacités relativement proches pour le plomb et le cuivre. La concentration en zinc la plus importante est obtenue par la minéralisation $\text{HNO}_3\text{-HF-HClO}_4$. Pour les échantillons de dépôt en réseau, il faut remarquer que les dispersions sont importantes surtout pour le zinc et le plomb, ceci est probablement dû à la faible homogénéité de l'échantillon. Cependant, nous pouvons tout de même relever que la digestion $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4$ est la plus efficace pour le plomb et le cuivre. Pour l'échantillon de MES, cette attaque acide ($\text{HNO}_3\text{-HClO}_4$) donne également de bons résultats pour les 3 éléments, les écarts entre les 3 méthodes restant alors très faibles. Toutes ces remarques nous incitent à dire que la digestion $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4$ paraît la plus efficace pour des échantillons solides secs.

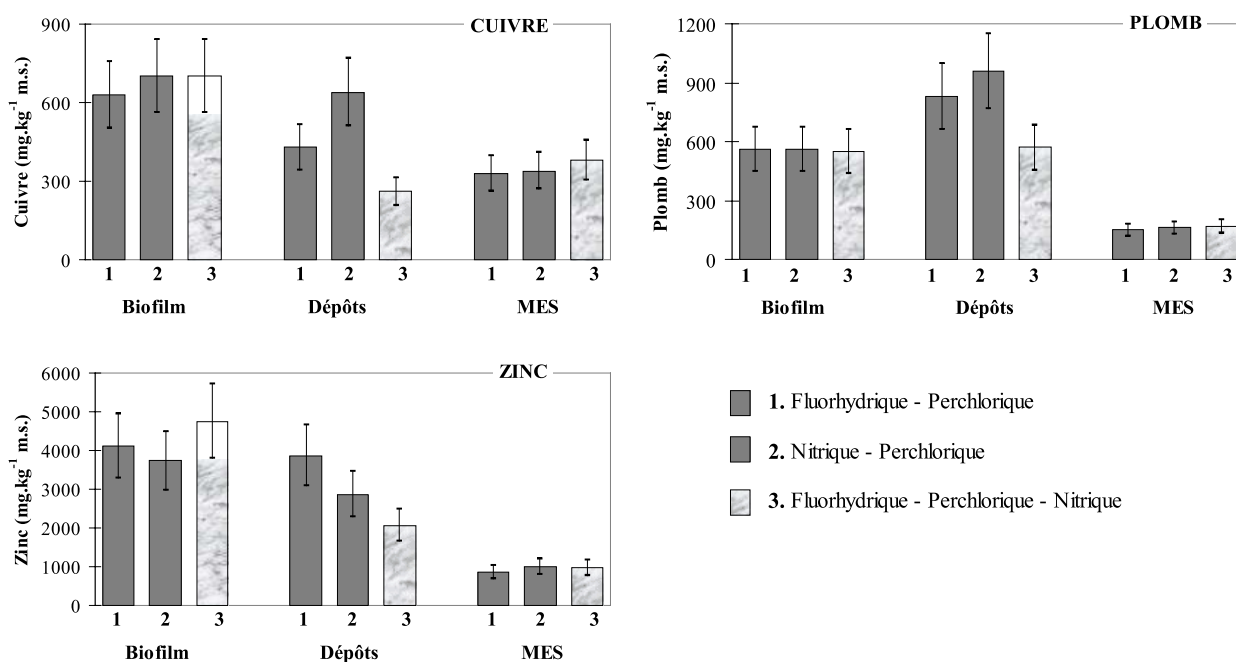


Figure I.20 : Teneurs métalliques dans des particules urbaines : comparaison de 3 types d'attaque acide (moyenne \pm 20 %)

Ces résultats montrent donc que les digestions acides $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4$ et HF-HClO_4 sont les plus efficaces et les plus reproductibles, mais le choix entre ces deux protocoles d'extraction des métaux apparaît délicat. Ne souhaitant pas traiter de façon différente les échantillons du BVUE, plusieurs critères ont été fixés pour établir la méthode (par ordre d'importance décroissante) : extraction satisfaisante des métaux traces (comparaison avec les teneurs métalliques certifiées d'un échantillon particulière), prise en considération du danger qu'implique l'utilisation des acides concentrés, et quantité d'acide, ce dernier paramètre ayant une influence sur l'analyse du fait du prix élevé des acides ultrapurs.

Le standard utilisé dont les teneurs métalliques sont certifiées est le NIST 1648 (Urban Particulate Matter, U.S. Department of Commerce, National Institute of Standards and Technology, Gaythersburg MD 20 899, USA). Ce standard a été choisi pour sa composition proche des échantillons du BVUE. On remarque que la digestion HNO₃-HClO₄ donne des valeurs plus proches des valeurs certifiées que la digestion HF-HClO₄ (Tableau I.10). En effet, les écarts par rapport à la moyenne varient de 1 à 12 % (en considérant les 4 éléments) pour la digestion HNO₃-HClO₄, et de 4 à 16 % pour l'autre.

Tableau I.10 : Comparaison des teneurs métalliques du standard NIST 1648, évaluées à l'aide de deux protocoles de digestion, avec les valeurs certifiées (moyenne ± dispersion) (n = 2) ; les valeurs entre parenthèse correspondent à l'écart relatif entre la moyenne mesurée et la valeur certifiée

Elément	Valeur certifiée (mg.kg ⁻¹ m.s.)	Digestion	Valeurs mesurées (mg.kg ⁻¹ m.s.)	
Cd	75 ± 7	HF – HClO ₄	72 ± 7	(-4 %)
		HNO ₃ – HClO ₄	84 ± 7	(+12 %)
Cu	609 ± 27	HF – HClO ₄	512 ± 45	(-16 %)
		HNO ₃ – HClO ₄	595 ± 23	(-2 %)
Pb	6 550 ± 80	HF – HClO ₄	5 810 ± 390	(-11 %)
		HNO ₃ – HClO ₄	6 460 ± 250	(-1 %)
Zn	4 760 ± 14	HF – HClO ₄	4 310 ± 400	(-9 %)
		HNO ₃ – HClO ₄	5 040 ± 190	(+6 %)

Concernant la toxicité des acides utilisés, les recherches de Picot et Grenouillet (1995) montrent que les 3 acides ont des effets corrosifs comparables et néfastes sur la peau et les poumons (destruction tissulaire profonde, irritant prononcé sur les poumons pour l'acide perchlorique). Les acides nitrique et perchlorique sont aussi dangereux du fait qu'ils peuvent provoquer des projections lors de leur mise en contact avec des solides secs.

L'efficacité d'extraction des digestions acides HNO₃-HClO₄ et HF-HClO₄ sur les différents échantillons du BVUE est semblable. La toxicité des trois acides est importante, les nuisances en cas de contact avec le corps humain étant identiques. Le choix de la méthode de digestion acide qui sera utilisée lors de ce travail s'est donc appuyée sur les résultats concernant l'échantillon certifié NIST 1648. Les teneurs métalliques mesurées à l'aide de la digestion nitrique-perchlorique sont les plus proches des valeurs certifiées. Pour cette raison et du fait de la nature très organique des échantillons du BVUE, c'est cette dernière méthode qui a été retenue.

I.2.2.5 – Intérêt de l'évaporation des échantillons liquides avant la digestion acide

Ce test a été entrepris afin d'observer si la dilution des acides (un facteur d'environ $\frac{1}{2}$ pour HNO_3 et 10 pour HClO_4) lors du protocole de digestion des échantillons liquides avait une influence sur l'efficacité d'extraction des métaux. L'utilité d'une évaporation préalable des échantillons prélevés sur le BVUE a été étudiée sur deux types d'échantillons prélevés par temps de pluie le 5 Juillet 1996 : des eaux transitant à l'exutoire ($\text{MES} = 98 \text{ mg.l}^{-1}$) et des eaux de ruissellement prélevées à l'avaloir Vieille du Temple ($\text{MES} = 215 \text{ mg.l}^{-1}$). Le protocole de digestion acide choisi ($\text{HNO}_3\text{-HClO}_4$) a été appliqué en triple sur :

- ⇒ 20 ml d'échantillon brut ;
- ⇒ 20 ml d'échantillon brut évaporé à sec au préalable.

Les concentrations moyennes de cuivre, de plomb et de zinc (Figure I.21 ; Annexe I.10) mesurées par les deux méthodes ne sont pas de significativement différentes. L'efficacité d'extraction des métaux est donc identique pour les deux méthodes, l'effet de la dilution des acides étant inexistant. L'étape d'évaporation avant la digestion acide apparaît donc inutile pour des échantillons dont la concentration en MES est comprise entre 100 et 200 mg.l^{-1} . De plus, sur les 208 échantillons prélevés lors de ce travail, seulement 9 % d'entre eux ont une concentration en MES supérieure à 200 mg.l^{-1} et seulement 3 % supérieure à 300 mg.l^{-1} . Pour ces derniers, l'extraction sur l'échantillon liquide a été considérée comme étant encore satisfaisante.

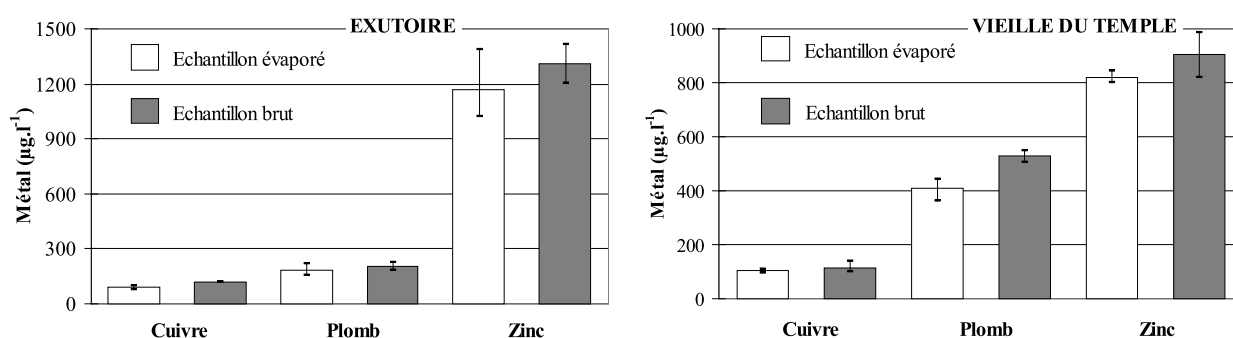


Figure I.21 : Concentrations métalliques de cuivre, de plomb et de zinc obtenus sur des échantillons liquides évaporés ou non avant l'ajout d'acides

I.2.2.6 – Validation du protocole d'analyse de métaux particuliers ou bruts

✓ Validation de la méthode de digestion acide d'échantillons particuliers : cette validation a été réalisée à l'aide de trois échantillons certifiés particuliers : le NIST 1648 décrit au paragraphe

I.2.2.4 et les échantillons BCR 144R et 146R (Community Bureau of Reference, "métaux traces dans les boues d'origine domestique", et "métaux traces dans les boues d'origine industrielle" respectivement, Bruxelles, Belgique). Ces trois standards ont été digérés plusieurs fois ($n = 6$ à 10) par la méthode $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4$ (Tableau I.11, Annexe I.11). Les valeurs mesurées sont en accord avec les teneurs certifiées : les écarts varient entre 0 et 17 % (cas du BCR 144R pour le cadmium) avec une moyenne de 6 % ce qui est satisfaisant. Ces résultats permettent de valider notre méthode de digestion acide car les échantillons certifiés possèdent des matrices proches de celles des échantillons récoltés sur le BVUE.

Tableau I.11 : Comparaison des teneurs métalliques des standards NIST 1648, BCR 144R et 146R avec les valeurs certifiées (moyenne \pm écart-type ; $n = 6$ à 10)

	Standard	Cadmium (mg.kg^{-1} m.s.)	Cuivre (mg.kg^{-1} m.s.)	Plomb (mg.kg^{-1} m.s.)	Zinc (mg.kg^{-1} m.s.)
Valeur mesurée ($n = 6$)	NIST 1648	72 ± 1	568 ± 5	$6\,608 \pm 214$	$4\,728 \pm 65$
Valeur certifiée		75 ± 7	609 ± 27	$6\,550 \pm 80$	$4\,760 \pm 140$
Valeur mesurée ($n = 10$)	BCR 144R	$1,50 \pm 0,09$	275 ± 5	96 ± 3	932 ± 16
Valeur certifiée		$1,82 \pm 0,10$	308 ± 7	106 ± 4	932 ± 23
Valeur mesurée ($n = 10$)	BCR 146R	$17,2 \pm 0,3$	863 ± 41	557 ± 14	$3\,240 \pm 120$
Valeur certifiée		$18,8 \pm 0,5$	838 ± 16	609 ± 14	$3\,061 \pm 59$

✓ Validation du protocole global d'analyse des métaux dissous et particulaires : les échantillons prélevés sur le BVUE par temps de pluie ont montré une très grande variabilité des MES d'un site à un autre. En effet, si l'on considère les déciles supérieurs et inférieurs, les valeurs de MES sont les suivantes (Gromaire-Mertz, 1998) :

- ⇒ eaux de pluie : $0,1$ à $1,6 \text{ mg.l}^{-1}$ (cette étude);
- ⇒ eaux de ruissellement des toitures : 6 à 74 mg.l^{-1} ;
- ⇒ eaux de ruissellement des cours internes : 13 à 152 mg.l^{-1} ;
- ⇒ eaux de ruissellement des chaussées : 53 à 276 mg.l^{-1} ;
- ⇒ eaux transitant à l'exutoire par temps de pluie : 121 à 519 mg.l^{-1} .

Les résultats du paragraphe I.2.2.3 montrent que la masse minimale de matériel particulaire nécessaire à une mesure fiable des métaux est d'au moins 100 mg . Cette contrainte obligerait, notamment pour les eaux de ruissellement des toitures et des cours internes, à filtrer de 1 à 17 litres d'eau ce qui engendrerait un temps d'analyse très long. Lors de chaque événement pluvieux, le nombre d'échantillons récoltés sur le BVUE a varié de 6 à 18 (si l'on excepte les retombées atmosphériques). Deux ou trois événements pouvant survenir en l'espace de trois jours, et la

séparation des phases dissoutes et particulaires devant être réalisée le plus rapidement possible après l'échantillonnage, la filtration de telles quantités d'eau est impossible (pour une personne). C'est la raison pour laquelle la détermination des métaux particulaires a été envisagée par différence. En effet, connaissant la valeur de MES dans un échantillon, les métaux particulaires peuvent être évalués selon l'expression : Métaux particulaires ($\text{mg.kg}^{-1} \text{ m.s.}$) = [Métaux totaux ($\mu\text{g.l}^{-1}$) – Métaux dissous ($\mu\text{g.l}^{-1}$)] / MES (mg.l^{-1})

Afin de vérifier la pertinence de cette approche, des bilans ont été réalisés sur des eaux usées de temps sec (prélevées le 14/12/1995), sur des eaux prélevées par temps de pluie à l'avaloir Vieille du Temple (VdT) et à l'exutoire du BVUE le 27/02/1996. Sur chaque échantillon, les concentrations dissoutes ont été mesurées après filtration de 50 ml et acidification avec 1 ml d'acide nitrique à 65 % (Merck, Suprapur) tandis que les concentrations particulaires et totales ont été mesurées avec la méthode de digestion précédemment choisie. Le matériel particulaire a été recueilli par filtration (filtres Sartorius 11 306 en nitrate de cellulose $0,45 \mu\text{m}$) de l'échantillon brut. Pour déterminer les concentrations totales, 20 ml d'échantillon brut ont été digérés sans évaporation préalable (Figure I.22 , Annexe I.12).

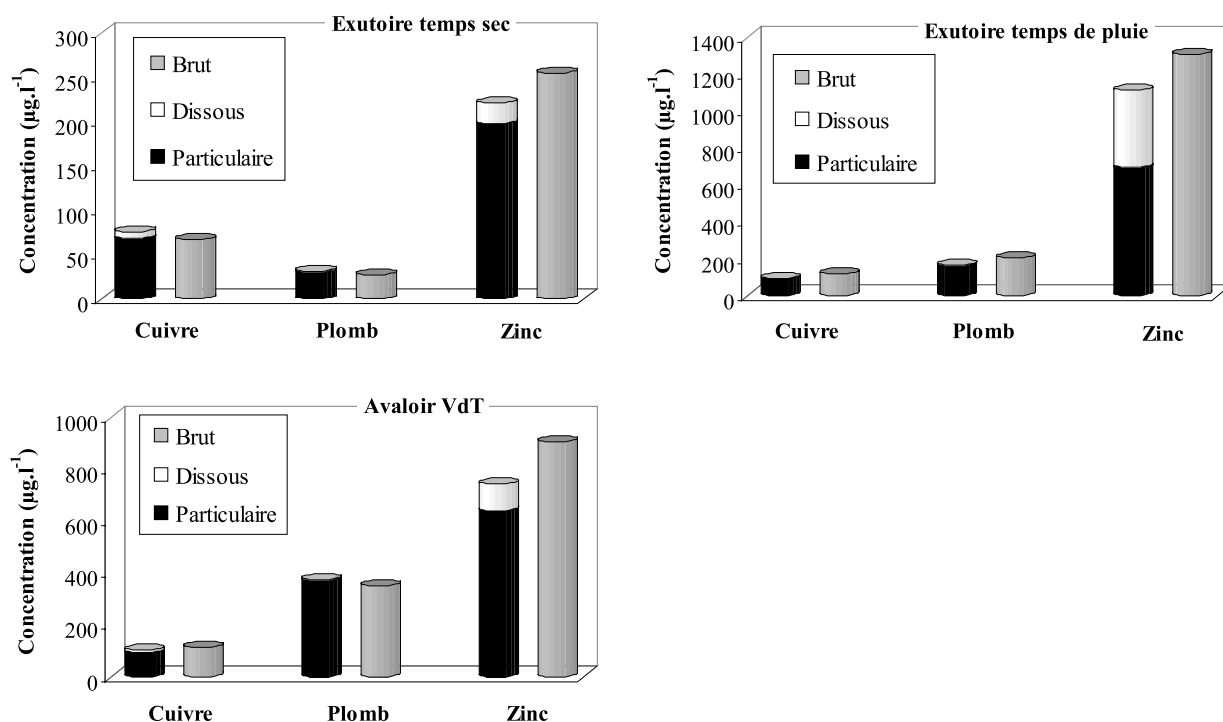


Figure I.22 : Bilans métalliques effectués sur des eaux transitant à l'exutoire du BVUE par temps sec et par temps de pluie et sur des eaux de ruissellement de chaussées

Les résultats obtenus pour les trois types d'échantillons sont semblables. Les écarts absolus entre la somme (dissous + particulaire) et le total varient entre 7 et 24 %. L'écart n'est pas

systématique, même si le total est assez souvent supérieur à la somme des contributions dissoutes et particulaires. Ceci peut s'expliquer par des erreurs systématiques de manipulation. En effet, les étapes sont plus nombreuses et les incertitudes plus élevées dans le cas de la digestion acide de particules sur un filtre (notamment des pertes de matériel colloïdal lors de la filtration, erreur due à la pesée, etc.) que dans la digestion d'un volume d'eau avec des particules en suspension. L'estimation des concentrations métalliques particulaires est donc envisageable par cette technique de différence. Les manipulations doivent être réalisées en prenant notamment soin de la propreté du matériel de laboratoire (lavage strict), de la précision de celui-ci (ré-étalonnage régulier des micro-pipettes et de la balance de précision) et surtout de l'homogénéisation de l'échantillon analysé.

I.2.2.7 – Conclusions

La mise au point d'un protocole d'obtention des métaux dissous, totaux et / ou particulaires s'est avérée nécessaire pour pouvoir utiliser les résultats obtenus lors de ces programmes de recherche (Annexe I.13). Pour une analyse rigoureuse des métaux traces, tout le matériel de laboratoire utilisé a dû subir un protocole de lavage strict (Annexe I.14). Suite aux différents tests menés, la mesure directe des métaux particulaires dans les échantillons du BVUE n'a pas été effectuée. En effet, seuls ont été déterminés les métaux totaux et les métaux dissous. Les métaux particulaires ont été déduits par différence en connaissant la concentration en MES de l'échantillon considéré.

Le protocole de mesure des métaux dissous est donc le suivant : sur un filtre Sartorius de porosité 0,45 µm (Sartorius 11 306 en nitrate de cellulose) préalablement lavé 24 heures dans HCl 5 % et rincé à l'aide de 500 ml d'eau Milli-Q (Milli-Q 185 Plus, Millipore), 50 ml d'échantillon brut homogénéisé sont filtrés à l'aide d'une pompe à vide. Le filtrat est ensuite transvasé avec soin dans un flacon en polyéthylène propre, puis acidifié à pH 1 avec de l'acide nitrique concentré 65 % (Merck, Suprapur). L'échantillon est ensuite conservé en chambre froide à 4°C avant l'analyse des métaux dissous par spectrophotométrie d'absorption atomique en mode four ou flamme.

Le protocole de mesure des métaux totaux s'appuie sur une digestion acide de 20 ml de l'échantillon brut homogénéisé. L'échantillon est introduit dans un bécher en téflon de 100 ml propre. 2 ml d'acide perchlorique 70 % (Merck, Suprapur) et 18 ml d'acide nitrique 65 % (Merck, Suprapur) sont ensuite ajoutés avec précaution (pour éviter toute projection). Le

bécher est chauffé à 110°C sur un banc à sable (sur lequel une protection plastique a été installée pour limiter les retombées de poussières de la hotte d'extraction) jusqu'à siccité. Ensuite, 10 ml d'acide nitrique 1M (Merck, Suprapur) sont ajoutés et le béchers est de nouveau chauffé à 110°C quelques minutes. La solution du bécher est introduite dans un tube à centrifuger, puis 2 fois 10 ml d'acide nitrique 1M (Merck, Suprapur) sont utilisés pour rincer le cône de prélèvement et le bécher de minéralisation, puis introduits dans le tube à centrifuger. Le tube est centrifugé 20 minutes à 3 000 g à 4°C. Le surnageant est transvasé dans un flacon en polyéthylène propre, puis stocké en chambre froide à 4°C avant l'analyse des métaux totaux par spectrophotométrie d'absorption atomique en mode four ou flamme.

Dans le cas d'échantillons solides (dépôts en réseau d'assainissement), les digestions acides sont réalisées sur au moins 500 mg d'échantillon préalablement séché à 60°C. Ceci est généralement possible car la masse d'échantillon n'est pas un facteur limitant.

I.2.3 – Spéciation des métaux particuliers

La validation du protocole utilisé lors de cette étude et une partie des résultats obtenus ont été suivis et réalisés dans le cadre d'un stage de recherche de DEA en 1998 effectué par Cyrille Moret au Laboratoire de Bioélectrochimie et d'Analyse du Milieu (LABAM - Université Paris XII – Val de Marne) (Moret, 1998).

I.2.3.1 – Justification

La détermination des métaux totaux particuliers par une méthode de digestion acide classique ne permet pas d'évaluer la mobilité et l'éventuelle toxicité de ces composés vis à vis du milieu naturel en cas de rejets (Lebreton, 1996 ; Bussy, 1996). L'alternative à cette mesure de métaux totaux est la spéciation géochimique ou la réalisation d'attaques chimiques sélectives. Le but de cette méthode est de simuler, au laboratoire, l'effet des variations physico-chimiques du milieu grâce à une succession d'attaques n'extrayant qu'une seule fraction de la phase solide à la fois et libérant les métaux qui y sont associés. Les 5 extractions les plus fréquemment décrites sont : la fraction échangeable (adsorption faible), la fraction acido-soluble (carbonates), la fraction réductible (oxydes de fer et de manganèse), la fraction oxydable (matière organique) et la fraction résiduelle (aluminosilicates). La spéciation équivaut donc à répartir les concentrations métalliques particulières en différentes fractions. Le principal intérêt de cette méthode est d'évaluer le risque potentiel de remise en solution des espèces métalliques présentes dans un échantillon.

I.2.3.2 – Synthèse bibliographique sur les méthodes de spéciation géochimique

De nombreux schémas de spéciation géochimique des métaux particuliers existent : il s'agit pour la plupart d'extractions séquentielles (Gupta et Chen, 1975 ; Tessier *et al.*, 1979 ; Salomons et Förstner, 1980 ; Meguellati, 1982 ; Welté *et al.*, 1983) et, de façon plus rare, d'extractions parallèles (Serne, 1975 ; Lara-Cazenave, 1994). Les schémas d'extraction diffèrent en fonction du réactif utilisé pour l'extraction de chaque fraction, des conditions opératoires et du type d'échantillon traité. Ainsi, le protocole de Meguellati (1982) est spécifique aux échantillons riches en matière organique, tandis que celui de Welté *et al.* (1983) semble plus approprié aux échantillons ayant des métaux liés essentiellement aux sulfures. Toutes ces différences entraînent une difficulté importante dans la comparaison des résultats obtenus par les différents auteurs.

✓ Méthodes d'extractions parallèles : le principe d'une extraction en parallèle consiste à prendre plusieurs sous-échantillons d'un même prélèvement et de faire agir sur chacun des réactifs différents. Comme le souligne Lara-Cazenave (1994), les méthodes d'extractions parallèles ont été peu décrites dans la littérature : deux méthodes d'extractions parallèles, citées dans son étude bibliographique, sont présentées dans le Tableau I.12 et le Tableau I.13. La masse d'échantillon nécessaire pour réaliser le protocole de Serne (1975) (Tableau I.12) est très importante (130 g environ) et 5 fractions différentes sont extraites ainsi que l'eau interstitielle. Lara-Cazenave (1994) a utilisé un autre schéma d'extraction parallèle qui ne nécessite que 0,15 g de sédiment. L'échantillon est divisé en trois sous-échantillons qui subissent chacun une extraction chimique différente (Tableau I.13). Les concentrations obtenues peuvent, par différence, conduire à l'évaluation des trois fractions.

Tableau I.12 : Méthode d'extractions parallèles de métaux particuliers selon Serne (1975) : V/m est le rapport du volume de réactif et de la masse d'échantillon

Extractant	Atmosphère	Quantité de sédiment et de réactif	Phase extraite
<i>Centrifugation ou Filtration sous pression</i>	N ₂	100 à 300 g	eau interstitielle (cette opération ne correspond pas véritablement à une extraction chimique)
CH ₃ COONH ₄ (1 mol.l ⁻¹) + CH ₃ COOH (1,5 mol.l ⁻¹)	N ₂	20 à 30 g/100 cm ³ (V/m = 5 ml.g ⁻¹)	1. Echangeable
NH ₂ OH, HCl (0,1 mol.l ⁻¹) HNO ₃ pH 2	N ₂	3 à 5 g/130 cm ³ (V/m = 43 ml.g ⁻¹)	2. Oxyde de manganèse + une partie de l'oxyde de fer amorphe + carbonates
H ₂ O ₂ 30% Puis, CH ₃ COONH ₄ pH 2	Air	3 à 5 g/30 cm ³ H ₂ O ₂ (V/m = 10 ml.g ⁻¹) 100 cm ³ CH ₃ COONH ₄ (V/m = 33 ml.g ⁻¹)	3. Matière organique Sulfures
Na ₂ S ₂ O ₄ + citrate de Na	Air	3 à 5 g/2g Na ₂ S ₂ O ₄ , 20 g de citrate de Na, 120 cm ³ H ₂ O ₂ (V/m = 40 ml.g ⁻¹)	4. Oxyde de fer
HNO ₃ + HF + HClO ₄	Air	0,5 g/10 cm ³ HNO ₃ , (V/m = 20 ml.g ⁻¹) 10 cm ³ HF, (V/m = 20 ml.g ⁻¹) 2 cm ³ HClO ₄ (V/m = 5 ml.g ⁻¹)	5. Total dont le résidu aluminosilicaté

Tableau I.13 : Schéma d'extractions parallèles de Lara-Cazenave (1994) réalisé sous atmosphère aérée

Extractant	Fraction extraite
50 cm ³ de MgCl ₂ (1 mol.l ⁻¹), pH 7, m= 0,05 g agitation 2 h à température ambiante (V/m = 1 000 ml.g ⁻¹)	Echangeable (fraction 1)
25 cm ³ NH ₂ OH, HCl (0,04 mol.l ⁻¹) dans 25 cm ³ CH ₃ COOH 10 %, m = 0,05 g (V/m = 500 ml.g ⁻¹) Agitation 4 h à froid puis chauffage jusqu'à siccité, reprise avec 50 cm ³ d'H ₂ O	Echangeable + liée aux carbonates, aux oxydes et hydroxydes de fer et de manganèse (fraction 1+ fraction 2)
Digestion par 10 cm ³ de HNO ₃ (V/m = 200 ml.g ⁻¹) 10 cm ³ de H ₂ O ₂ 30 % (V/m = 200 ml.g ⁻¹) 5 cm ³ de HF (V/m = 100 ml.g ⁻¹)	Totale (fraction 1 + fraction 2 + fraction 3)

La fraction 1 est dite "échangeable" : elle correspond à la première fraction du schéma de Serne (1975) (Tableau I.12). La fraction 2 est dite "liée aux carbonates, aux oxydes et aux hydroxydes de fer et de manganèse" et correspond aux fractions 2 et 4 du schéma de Serne (1975). Quant à la fraction 3, elle est assimilée aux fractions organique et résiduelle, c'est-à-dire aux fractions 3 et 5 du schéma de Serne (1975). Cette méthode présente l'avantage, par rapport à l'extraction séquentielle, de diminuer les erreurs puisque les prélèvements sont différents pour chaque extraction. Ceci minimise les conséquences d'éventuelles ré-adsorptions des métaux dissous sur le solide restant (Lara-Cazenave,

1994). Cependant, avec cette méthode, l'échantillon prélevé doit être suffisamment homogène pour permettre une soustraction des différentes concentrations des extraits. En prenant en compte les grandes variabilités de granulométrie et de teneurs métalliques observées précédemment, il semble peu probable de bénéficier d'une telle homogénéité avec les échantillons prélevés sur le BVUE (Flores-Rodriguez, 1992 ; Lebreton, 1996).

✓ Méthodes d'extractions séquentielles : le principe de l'extraction séquentielle consiste à soumettre un même échantillon de quelques grammes d'équivalent poids sec à plusieurs extractions chimiques successives. Généralement, les auteurs définissent 5 à 6 fractions : les premières extractions permettent d'estimer les métaux les plus mobiles (échangeable, acido-soluble), alors que dans les extractions suivantes (réductible et oxydable), les métaux ont une origine naturelle et / ou anthropique suivant qu'ils proviennent de l'érosion du bassin versant ou des diverses activités humaines. La dernière phase contient des métaux de grande stabilité, car insérés dans le réseau cristallin des particules (Flores-Rodriguez, 1992).

♣ **Fraction échangeable** : le changement de la composition ionique de l'eau peut affecter les processus de sorption-désorption des métaux fixés sur les sédiments. Au niveau de la fraction échangeable, Tessier *et al.* (1979) ont choisi d'utiliser $MgCl_2$ alors que la majorité des schémas d'extraction utilisent l'acétate d'ammonium, considéré par Tessier *et al.* (1979) comme non suffisamment sélectif car il attaque les carbonates. Ceci entraîne donc une surestimation des métaux contenus dans la fraction échangeable. Flores-Rodriguez (1992) a soulevé par ailleurs, les risques posés par l'usage des chlorures alcalino-terreux ($MgCl_2$) dans l'extraction des métaux de la fraction échangeable : ceux-ci peuvent conduire à la formation de complexes pouvant influencer les équilibres d'échange ionique. Au niveau des analyses par Spectrophotométrie d'Absorption Atomique en mode Four (SAAF), les chlorures engendrent un bruit de fond qui rend les résultats imprécis. Les principaux réactifs utilisés pour l'extraction de cette phase sont rassemblés dans le Tableau I.14.

Tableau I.14 : Principaux réactifs utilisés pour l'extraction de la fraction échangeable par extraction séquentielle des métaux particuliers

Réactif utilisé	Auteurs
$MgCl_2$, 1M, pH 7, température ambiante, 1 heure	Tessier <i>et al.</i> (1979) ; Morrison et Revitt (1987)
$Mg(NO_3)_2$, 0,5M, pH 7	Tingzong <i>et al.</i> (1997)
KNO_3 , 1M	Rudd <i>et al.</i> (1988)
CH_3COONH_4 , 1M, pH 7	Flyhammar (1997) ; Gupta et Chen (1975) ; Salomons et Förstner (1980)
$BaCl_2$, 1M, pH 7, température ambiante, 2 heures	Meguellati (1982)

♣ **Fraction acido-soluble** : dans cette fraction, les métaux extraits sont en grande partie liés aux carbonates. Cette fraction est nommée "fraction acido-soluble" parce que, à pH 5, on ne dissout pas uniquement les carbonates, mais en modifiant l'état de protonation de composés organiques, on peut également relarguer d'autres métaux particuliers. Des travaux ont montré qu'à des pH faibles (Tessier *et al.*, 1979), une attaque partielle des oxydes de Fe et de Mn peut être observée. Le temps nécessaire pour dissoudre les carbonates dépend de nombreux facteurs comme la taille des particules, le pourcentage et le type de carbonates présents (Tessier *et al.*, 1979). La fraction acido-soluble résulte généralement de la deuxième extraction, mais Rudd *et al.* (1988) ont choisi d'extraire cette fraction en 3^{ème} position après la fraction adsorbée et la fraction liée à la matière organique. Les principaux réactifs utilisés pour l'extraction de cette phase acido-soluble sont rassemblés dans le Tableau I.15.

Tableau I.15 : Principaux réactifs utilisés pour l'extraction de la fraction acido-soluble par extraction séquentielle des métaux particuliers

Réactif utilisé	Auteurs
CH ₃ COOH + CH ₃ COONa, 1 M, pH 5, température ambiante, 5 heures	Tessier <i>et al.</i> (1979)
EDTA 0,1M, pH 6,5	Rudd <i>et al.</i> (1988)
Echangeur cationique acide	Salomons et Förstner (1980)
CH ₃ COOH 0,6M + CH ₃ COONa 1M, pH 5, température ambiante, 5 heures	Meguelliati (1982)

♣ **Fraction réductible** : cette fraction correspond essentiellement aux métaux associés aux oxydes de fer et de manganèse. Les oxydes de Fe et de Mn existent en concrétion entre les particules et sont d'excellents fixateurs de métaux. Dans des conditions anoxiques rencontrées dans les sédiments, ils peuvent être réduits et donc relarguer les métaux traces adsorbés à leur surface. La fraction liée aux oxydes de fer et de manganèse est obtenue par action d'un mélange d'hydroxylamine (NH₂OH) et d'acide acétique (Tessier *et al.*, 1979), ou de dithionite-oxalate (Na₂S₂O₄) qui présente des problèmes de pureté et de formation de sulfures qui risquent de précipiter les métaux traces (Flores-Rodriguez, 1992). L'extraction de la fraction liée aux oxydes, encore appelée "réductible", est parfois séparée en deux étapes entre lesquelles une fraction liée à la matière organique est intercalée (Bertrand, 1980). La première fraction, dite liée aux oxydes de Mn, est extraite par NH₂OH, HCl (0,1M, pH 2) et la deuxième, dite liée aux oxydes de Fe, est obtenue par action de Na₂S₂O₄. Flyhammar (1997) sépare la fraction réductible en une fraction facilement réductible (liée aux oxydes de Mn) extraite par NH₂OH (0,01M à pH 2) et une fraction modérément réductible (liée aux oxydes de Fe amorphes) extraite par de l'oxalate (0,1M à pH 3). Les principaux réactifs utilisés pour l'extraction de cette phase réductible sont rassemblés dans le Tableau I.16.

Tableau I.16 : Principaux réactifs utilisés pour l'extraction de la fraction réductible par extraction séquentielle des métaux particuliers

Réactif utilisé	Auteurs
NH ₂ OH, HCl 0,04M + CH ₃ COOH 25% + CH ₃ COONa 3,5M	Tessier <i>et al.</i> (1979)
NH ₂ OH, HCl 0,08M + CH ₃ COOH	Tingzong <i>et al.</i> (1997)
NH ₂ OH, HNO ₃ 0,01M pH 2 Tampon oxalate 0,1M pH 3	Flyhammar (1997)
NH ₂ OH, HCl 0,1M pH 2 Tampon oxalate 0,1M pH 3	Kersten et Förstner (1987)
NH ₂ OH, HCl 0,1M Na ₂ S ₂ O ₄	Bertrand (1980)
NH ₂ OH, HCl 0,1M + HNO ₃ 0,01M	Gupta et Chen (1975)
NH ₂ OH, HCl 0,1M + CH ₃ COOH 25%, pH 5 pendant 5 heures, puis CH ₃ COONH ₄ 3,5M pendant 1 heure	Meguelliati (1982)

♣ **Fraction oxydable** : les métaux peuvent être associés à diverses formes de matière organique particulaire. Dans des conditions oxydantes, la matière organique peut être dégradée, passer en solution et donc relarguer les métaux qui étaient complexés ou adsorbés sur celle-ci. Une méthode consiste à attaquer la matière organique par le peroxyde d'hydrogène (30 %) dans l'acide nitrique, suivi d'une extraction par l'acétate d'ammonium (3,2M). Si l'attaque est trop importante, une dégradation partielle des réseaux siliceux est observée (Tessier *et al.*, 1979). Tessier *et al.* (1979) préconisent l'emploi de H₂O₂ (30 %) à chaud (85 °C) dans l'acide nitrique (0,02M). C'est aussi le cas de Kersten et Förstner (1987) qui emploient les mêmes réactifs que Tessier *et al.* (1979) avec une extraction grâce à NH₄OAc 3,2M dans HNO₃ 6 %. Les principaux réactifs utilisés pour l'extraction de cette phase oxydable sont rassemblés dans le Tableau I.17.

Tableau I.17 : Principaux réactifs utilisés pour l'extraction de la fraction oxydable par extraction séquentielle des métaux particuliers

Réactif utilisé	Auteurs
H ₂ O ₂ 30% / HNO ₃ , pH 2, 85°C, 5 heures CH ₃ COONH ₄ 3,2M / HNO ₃ à 20%, 30 minutes	Tessier <i>et al.</i> (1979)
H ₂ O ₂ 30% / HNO ₃ 0,02M pH 2 CH ₃ COONH ₄	Tack et Verloo (1996)
Na ₂ P ₂ O ₇ 0,1M	Rudd <i>et al.</i> (1988)
H ₂ O ₂ 30%	Flyhammar (1997)
H ₂ O ₂ 30%, 85°C, 5 heures CH ₃ COONH ₄ 1M / HNO ₃ 6% pH 2,2 ; puis HNO ₃ 0,1M	Gupta et Chen (1975)
H ₂ O ₂ 30%, 90°C Puis, CH ₃ COONH ₄ 1M, pH 2	Salomons et Förstner (1980)

♣ **Fraction résiduelle** : cette fraction correspond aux métaux fixés dans le réseau cristallin des particules minérales (argiles, silicates, ...) avec des liaisons extrêmement stables et par conséquent difficilement déplaçables (Tessier *et al.*, 1979). L'attaque de la matrice minérale se fait généralement au moyen d'acides concentrés comme HF, HClO₄ et HNO₃. Comme Welté *et al.* (1983), Tack et Verloo (1996) ont préféré utiliser l'eau régale (HCl et H₂SO₄) qui attaque les sulfures et d'autres minéraux (Pickering, 1986). En général, la même méthode est utilisée pour extraire les métaux totaux et pour cette dernière extraction séquentielle : ceci est destiné à respecter l'égalité entre les métaux totaux et la somme des fractions relarguées par les extractions successives (Flores-Rodriguez, 1992). Certains métaux comme le zinc s'incorporent préférentiellement dans les positions structurales distinctes des oxydes et des silicates où il remplace le fer et le manganèse, contrairement au cuivre (Welté *et al.*, 1983). Les principaux réactifs utilisés pour l'extraction de cette phase résiduelle sont rassemblés dans le Tableau I.18.

Tableau I.18 : Principaux réactifs utilisés pour l'extraction de la fraction résiduelle par extraction séquentielle des métaux particuliers

Réactif utilisé	Auteurs
HF + HClO ₄ concentrés	Tessier <i>et al.</i> (1979)
Eau régale	Tack et Verloo (1996)
HF + HClO ₄ + HCl	Bertrand (1980)
HNO ₃ concentré	Tingzong <i>et al.</i> (1997)
HF + HNO ₃ + HClO ₄	Meguellati (1982)
HCl + HF + HNO ₃	Gupta et Chen (1975)
HF + HClO ₄	Salomons et Förstner (1980)

✓ Critique de la spéciation géochimique des métaux particuliers : les problèmes engendrés par la spéciation sont en partie d'ordre conceptuel. En effet, le but de la spéciation étant d'évaluer la possibilité des métaux à être relargués dans l'écosystème, les techniques d'extraction tentent de simuler des processus naturels en accélérant leur déroulement par l'usage de conditions plus agressives. Mais ces conditions physico-chimiques diffèrent énormément des conditions naturelles. De plus, de nombreux auteurs (Pickering, 1986 ; Nirel et Morel, 1989 ; Welté *et al.*, 1983) soulignent que la sélectivité des réactifs utilisés n'a pas été scientifiquement démontrée puisque les résultats obtenus avec des mélanges de solides purs (carbonates, oxydes de fer et de manganèse, acides humiques, argiles) divergent significativement de la composition de départ. A cette critique, les partisans des extractions séquentielles répondent en montrant qu'un solide réel ne peut être valablement simulé par un mélange de solides purs.

L'extraction parallèle diminue les erreurs en cascade puisqu'on utilise un sous-échantillon différent pour chaque extraction ce qui permet de minimiser les phénomènes de ré-adsorption des métaux extraits sur le solide restant. Mais cela sous-entend que l'échantillon de départ soit homogène. L'extraction séquentielle ne nécessite pas de grandes quantités de matière (de 1 à 4 g selon les auteurs) ; en se basant sur un seul prélèvement, les problèmes d'homogénéité sont limités. Du fait de la grande hétérogénéité des dépôts urbains et des masses particulières récoltées souvent faibles (par temps de pluie, par exemple), une extraction séquentielle a été préférée pour l'évaluation de la mobilité des métaux traces sur les échantillons du BVUE.

Martin *et al.* (1987) soulignent aussi que le choix de la séquence d'extraction, par exemple la fraction liée à la matière organique extraite avant ou après la fraction réductrice, fait varier significativement les résultats. En effet, le peroxyde d'hydrogène peut entraîner une dissolution des oxydes de manganèse autant que l'oxydation de la matière organique. Une alternative à cela est d'insérer une phase oxydative entre deux phases réductrices. Il est donc clair que les résultats des extractions sont influencés par la durée, la température et le rapport entre le volume de l'extractant et la quantité de matières, c'est à dire les conditions opératoires utilisées.

La ré-adsorption des métaux traces sur les solides présents dans le réacteur est un problème majeur fréquemment mentionné (Ajayi et Vanloon, 1989 ; Rauret *et al.*, 1988 ; Kheboian et Bauer, 1987 ; Lee *et al.*, 1997). Ajayi et Vanloon (1989) mettent aussi en évidence une redistribution des métaux dans certains cas. Ils ont obtenu une augmentation de 2,5 % de la teneur en métaux de la fraction liée à la matière organique due à la redistribution de 16 % du manganèse et de 15 % de zinc, 10 % de plomb provenant de la fraction liée aux carbonates, ceci pour un échantillon de sédiment.

Il semble que l'usage d'un extractant unique comme $\text{CH}_3\text{COONH}_4\text{-EDTA}$ pour estimer la labilité des métaux à court et moyen terme pourrait être plus approprié. Cette méthode est certainement plus rapide qu'une extraction parallèle ou séquentielle (Tack et Verloo, 1996), mais elle ne donne aucune indication sur les diverses associations des métaux avec les particules.

En conclusion, bien que les méthodes de spéciation aient été initialement développées pour déterminer les formes physico-chimiques des métaux particulières, les résultats obtenus ne peuvent être qu'indicatifs. Ils sont tellement liés aux conditions opératoires qu'ils ne peuvent valablement prétendre à la détermination de la quantité de métaux sur chaque constituant des particules. Par contre, ces résultats permettent de comparer des particules prélevées en des sites semblables ou de suivre leur évolution sur un même site. La spéciation

géochimique peut donc être assimilée à une suite d'extractions plus ou moins sélectives qui apportent des informations opérationnelles sur la mobilité des métaux, informations inaccessibles par d'autres méthodes.

I.2.3.3 – Protocole utilisé lors de ce travail

Le protocole choisi pour déterminer la mobilité expérimentale des métaux particuliers sur les échantillons du BVUE est celui de Tessier *et al.* (1979) légèrement modifié. Pour la fraction échangeable, l'utilisation de $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ a été préférée au MgCl_2 pour faciliter la détection en SAA. L'utilisation de ce protocole a permis la comparaison avec des résultats obtenus précédemment sur des échantillons urbains ou naturels (Flores-Rodriguez, 1992 ; Lebreton, 1996 ; Bussy, 1996 ; Taconet, 1996). Chaque échantillon a subi deux extractions séquentielles distinctes afin d'évaluer à la fois l'hétérogénéité de l'échantillon et la répétabilité du protocole. Le schéma de spéciation permet l'extraction de 5 phases.

✓ Fraction échangeable : dans des tubes à centrifuger en polypropylène de 50 ml, contenant un barreau aimanté de 1 cm, 4 g de dépôt humide et 20 ml d'acétate d'ammonium 1M (Prolabo, Normatom ultrapur) sont introduits ($V/m = 5 \text{ ml.g}^{-1}$). Ce mélange est agité à température ambiante pendant 2 heures, puis centrifugé à 4 000 rpm pendant 15 minutes. Le surnageant est récupéré et placé dans un flacon préalablement pesé. Le culot de centrifugation est lavé avec 12 ml d'eau ultrapure, remis en suspension et centrifugé à nouveau. L'eau surnageante est ajoutée au même flacon. La solution ainsi obtenue, dont le volume est déterminé par pesée, est stockée à 4°C avant d'être analysée par spectrophotométrie d'absorption atomique pour déterminer sa concentration en métaux.

✓ Fraction acido-soluble : le culot de l'extraction précédente est mélangé avec 20 ml de tampon acétate 1M à pH 5 (Merck, Suprapur). Le mélange est agité à température ambiante durant 2 heures, et centrifugé à 4 000 rpm pendant 15 minutes. Le surnageant est récupéré et le culot est rincé comme précédemment avec 12 ml d'eau ultrapure. L'ensemble des surnageants est lui aussi stocké à 4°C avant analyse et après avoir été pesé pour déterminer son volume.

✓ Fraction réductible : le culot de l'extraction précédente est mélangé avec 20 ml d'une solution de chlorure d'hydroxylamine 0,04M (Prolabo, Normapur) dans de l'acide acétique 25 % (v/v) (Merck, Suprapur) et chauffé à 86°C au bain-marie pendant 5 heures sous agitation. Puis 10 ml

d'une solution d'acétate d'ammonium 3,5M (Prolabo, Normatom ultrapur) sont ajoutés, et le tout est agité pendant 1 heure à température ambiante, avant d'être centrifugé et rincé de la même façon que les 2 fractions précédentes.

✓ Fraction oxydable : le culot de l'extraction précédente est mélangé avec 10 ml de peroxyde d'hydrogène à 30 % (Prolabo, Normapur) et 10 ml d'acide nitrique 0,02M (Merck, Suprapur) à froid, la température étant augmentée progressivement jusqu'à 96°C au bain-marie afin d'éviter la formation de mousse. Le tout est agité pendant 3 heures. Ensuite, 6 ml de peroxyde d'hydrogène à 30 % (Prolabo, Normapur) sont à nouveau ajoutés et agités pendant 2 heures à 96°C. Après refroidissement, on ajoute 20 ml d'acétate d'ammonium 1M (Prolabo, Normatom ultrapur) dans de l'acide nitrique 6 % (Merck, Suprapur). Le tout est agité pendant 1 heure à température ambiante. Viennent ensuite les étapes habituelles de centrifugation et de lavage du culot.

✓ Fraction résiduelle : le solide restant est transvasé dans un bécher en téflon avec autant d'eau ultrapure que nécessaire pour ce transfert (de 30 à 50 ml). La suspension est chauffée sur des bancs à sable jusqu'à siccité. 10 ml d'acide fluorhydrique 40 % (Merck, Suprapur) et 2 ml d'acide perchlorique concentré 70 % (Merck, Suprapur) y sont ensuite ajoutés. Le tout est chauffé doucement jusqu'à obtention d'une consistance pâteuse et alors 2 ml d'acide perchlorique concentré sont ajoutés. La solution est chauffée ensuite jusqu'à siccité. 3 ml d'acide nitrique 65 % (Merck, Suprapur) et 6 ml d'eau ultrapure sont ajoutés dans le bécher et chauffés quelques minutes avant d'être centrifugés pendant 15 minutes à 4 000 rpm. Le surnageant est récupéré et le bécher rincé avec 12 ml d'eau ultrapure qui sont centrifugés avant d'être ajoutés au surnageant. La solution finale est stockée à 4°C.

1.2.3.4 – Validation du protocole

La validité des résultats dépend du schéma d'extraction utilisé ainsi que des conditions opératoires (Quevauviller *et al.*, 1994). Lors de ce travail, aucun échantillon de référence (similaires à ceux utilisés pour valider les protocoles de digestion acide) n'a été employé. Le contrôle de la qualité des mesures s'avère donc très difficile (Nirel et Morel, 1989). Lee *et al.* (1997) proposent une méthode simple d'estimation de la qualité du protocole d'extractions séquentielles. Elle consiste à comparer les concentrations métalliques particulières totales et la somme des concentrations particulières issues de chaque extraction. Sur ce principe, l'écart trouvé par différents auteurs varie généralement entre 10 et 20 % (Taconet, 1996 ; Gouws et Coetzee, 1997 ; Brennan, 1991). D'autres travaux menés sur des sédiments pluviaux ont cependant relevé des écarts beaucoup plus importants, de l'ordre de 40 à 110 % selon l'élément considéré (Taconet, 1996).

La spéciation a été réalisée sur plusieurs types d'échantillon, prélevés par temps sec ou par temps de pluie sur le BVUE. Les dates d'échantillonnage, les types d'échantillons et les sites de prélèvement sont rassemblés dans le Tableau I.19. Les dépôts prélevés dans le réseau d'assainissement ont été tamisés à 400 μm et une spéciation a été effectuée sur chaque fraction granulométrique obtenue. En parallèle, une minéralisation des métaux particuliers a été réalisée en double en suivant le même protocole que celui utilisé pour l'attaque de la fraction résiduelle.

Tableau I.19 : Caractéristiques des échantillons prélevés sur le BVUE pour la spéciation géochimique des métaux particuliers

Type échantillon	Date de prélèvement	Lieu (voir Figure I.1 pour le positionnement des sites)
<i>Dépôt grossier en réseau</i>	10/09/1997	3 échantillons prélevés respectivement dans les collecteurs Saint-Gilles, Vieille du Temple et Rivoli
	06/01/1998	4 échantillons dans le collecteur Vieille du Temple
	13/01/1998	1 échantillon dans le collecteur Saint-Gilles
<i>Dépôt sur la voirie</i>	24/02/1998	Rue de Bearn : 1 échantillon de caniveau, 1 de trottoir et 1 de chaussée
<i>Echantillons de temps de pluie : eaux de ruissellement de chaussées eaux transitant à l'exutoire du BVUE</i>	06/11/1997	2 échantillons prélevés respectivement aux avaloirs Duval et Vieille du Temple 1 échantillon à l'exutoire
<i>Echantillon de temps sec : eaux transitant à l'exutoire du BVUE</i>	07/11/1997	1 échantillon moyen à l'exutoire (entre 10h et 13h)

La Figure I.23 présente, en échelle logarithmique, les teneurs totales en cadmium et en manganèse particuliers et la somme des 5 fractions de spéciation séquentielle. Les résultats concernant les quatre autres métaux sont présentés dans l'Annexe I.15, les conclusions générales étant identiques. La Figure I.23 rassemblent 23 échantillons analysés en double tant pour la spéciation que pour la minéralisation. Pour chaque échantillon, la valeur moyenne et la dispersion entre les duplicats ont été représentées. Les correspondances entre les numéros et les échantillons sont les suivantes :

- du numéro 1 au numéro 16 : échantillons de dépôts grossiers (fractions supérieure et inférieure à 400 μm) ;
- du numéro 17 au numéro 19 : échantillons de dépôts de rues ;
- du numéro 20 au 22 : échantillons d'eaux de ruissellement et d'eaux transitant à l'exutoire du BVUE par temps de pluie ;
- numéro 23 : eaux transitant à l'exutoire du BVUE par temps sec.

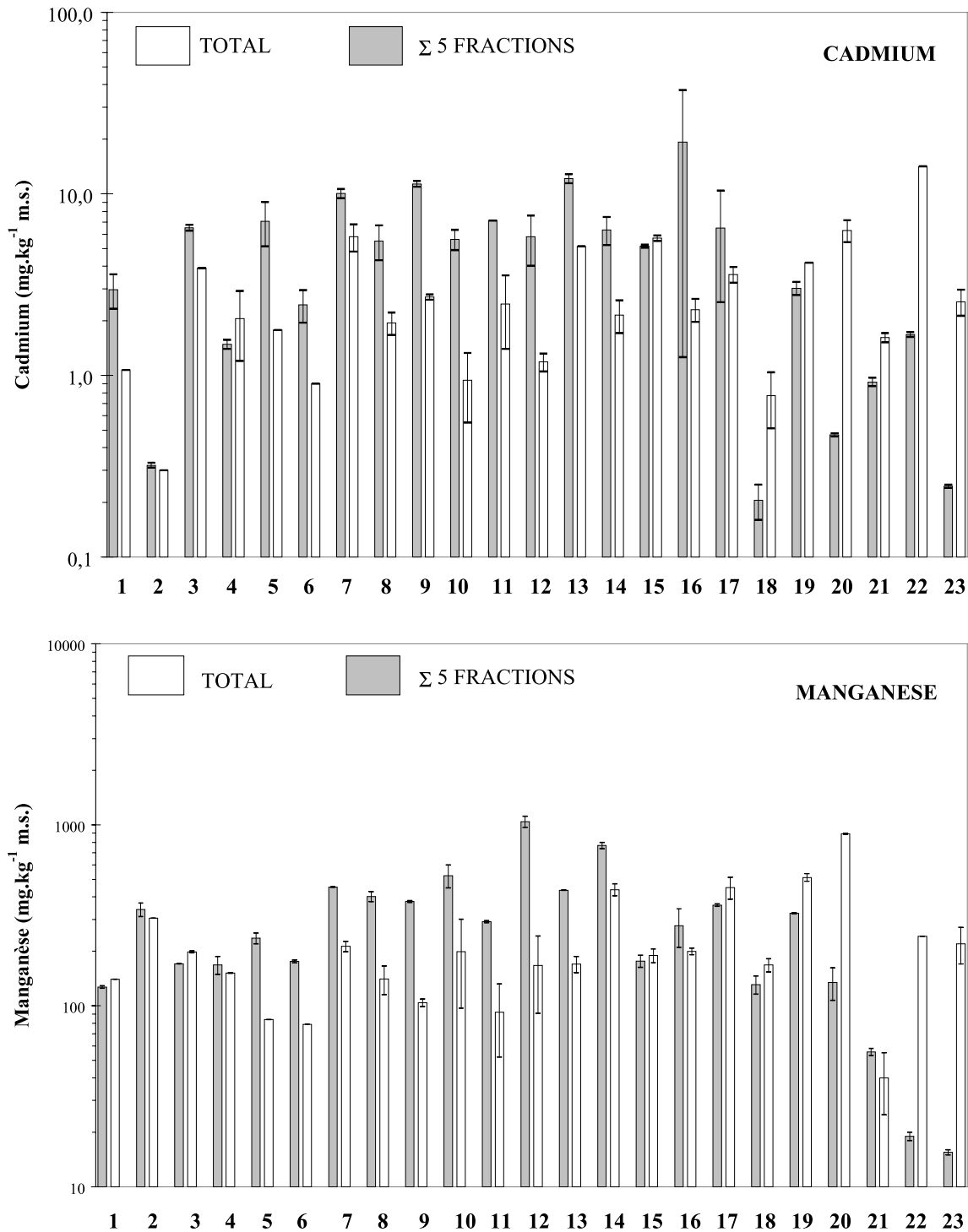


Figure I.23 : Comparaison des teneurs particulières de cadmium et de manganèse mesurées par minéralisation et en effectuant la somme des 5 extractions séquentielles (moyenne \pm dispersion ; n = 23)

Mises à part quelques exceptions, les concentrations métalliques calculées en faisant la somme des différentes fractions géochimiques sont plus fortes que les concentrations totales. Cette observation paraît correspondre au risque de contamination important lors des 5 extractions chimiques successives réalisées sous hotte mais en dehors de la salle blanche. L'écart séparant la somme des 5 fractions et la moyenne des teneurs totales a donc été évalué. La médiane des écarts

observés est comprise entre 70 et 109 % selon de l'élément considéré. Ces écarts semblent trop importants pour considérer les résultats de spéciation comme satisfaisants. Des écarts entre les duplicats sont parfois très grands (Tableau I.20).

Tableau I.20 : Dispersion des duplicats de spéciation et de minéralisation : valeurs médianes (1^{er} décile et D^{er} décile ; n = 23)

Elément	Spéciation : Σ 5 fractions	Minéralisation : teneur totale
<i>Cadmium</i>	8 (3 – 42)	20 (0 – 59)
<i>Cuivre</i>	12 (3 – 57)	17 (2 – 64)
<i>Fer</i>	7 (3 – 32)	15 (9 – 58)
<i>Manganèse</i>	6 (1 – 20)	12 (2 – 62)
<i>Plomb</i>	7 (2 – 55)	13 (3 – 101)
<i>Zinc</i>	6 (1 – 28)	7 (2 – 44)

De plus, même pour les écarts les plus importants entre métaux totaux et somme des 5 fractions, aucune des fractions n'est anormalement élevée par rapport à celle de son duplicat. La qualité de l'homogénéité des échantillons urbains semble donc pouvoir être mise en cause. En effet, les extractions sélectives ont été réalisées sur des prélèvements présentant un caractère hétérogène important, notamment les dépôts grossiers en réseau d'assainissement. Les échantillons présentant des valeurs aberrantes (comme l'échantillon n°12 dans le cas du plomb) ont été éliminés.

1.2.3.5 – Conclusions

L'application du schéma de Tessier et al. (1979), légèrement modifié, sur des particules urbaines prélevés sur les rues, dans les eaux de ruissellement de rues ou dans le réseau d'assainissement n'a pas donné de reproductibilité satisfaisante. En effet, les écarts entre la somme des teneurs métalliques des 5 fractions et la teneur totale sont de l'ordre de 100 % (valeur médiane). La ou les sources de ces dispersions étonnantes n'ont pu être identifiées avec certitude, l'homogénéité insuffisante des échantillons particulières semblent expliquer en partie ces différences. En conclusion, ces résultats ont été utilisés uniquement pour fournir une information qualitative sur la mobilité des métaux particulières dans les échantillons urbains.

I.3 – CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE DES ECHANTILLONS URBAINS

I.3.1 – Mesure des Matières En Suspension (MES)

La mise au point d'un protocole de mesure des MES a été réalisée par Gromaire-Mertz (1998) en utilisant la norme AFNOR NF T 90-105. Cependant, l'homogénéisation de grands volumes d'eau étant délicate, des mesures de MES ont été entreprises sur les sous-échantillons destinés à la mesure des métaux traces en suivant le même protocole. Celui-ci se résume brièvement par les étapes suivantes :

- ⇒ lavage du filtre GF/F (Whatman, 0,7 μm) par 50 ml d'eau osmosée (Milli-RO, Millipore) et séchage du filtre à 60°C jusqu'à obtention d'une masse constante m_0 (mg) ;
- ⇒ homogénéisation de l'échantillon en agitant vigoureusement ;
- ⇒ filtration d'un volume V (l) sous vide à l'aide d'une trompe à eau, récupération du filtrat et du rétentat ;
- ⇒ rinçage du filtre (par quelques ml d'eau osmosée), séchage à 105°C (1h30 à 12h maximum), puis pesée du filtre m_1 (mg) jusqu'à obtention d'une masse constante ;
- ⇒ la valeur de MES est alors donnée par la formule : **MES = $(m_1 - m_0) / V$ (mg.l⁻¹)**.

I.3.2 – Mesure des concentrations ioniques

I.3.2.1 – Chromatographie Ionique

La chromatographie ionique est une technique de dosage des ions (anions ou cations) par couplage entre échange d'ions et détection conductimétrique (Peschet et Tinet, 1987). Cette méthode permet de séparer des anions dont les acides correspondants ont un pKa inférieur à 7 et des cations dont les bases correspondantes ont un pKa supérieur à 7. L'appareillage de la chromatographie ionique est constitué des éléments suivants (Dugay, 1993) (Figure I.24) :

- ⇒ un réservoir contenant la solution éluante ;
- ⇒ une pompe haute pression permettant de faire circuler la phase mobile dans l'ensemble du système ;
- ⇒ un injecteur à haute pression ;
- ⇒ une pré-colonne qui protège la colonne analytique de toute pollution apportée par l'éluant ou l'échantillon ;
- ⇒ une colonne de séparation (colonne analytique) qui constitue la clé du système chromatographique puisque son rôle sur la résolution est fondamental ;
- ⇒ un système de neutralisation ;

- ⇒ un détecteur sensible à la variation des propriétés physico-chimiques de la phase mobile au passage des solutés, ici une cellule de conductimétrie ionique ;
- ⇒ un enregistreur des données, couplé à un intégrateur numérique.

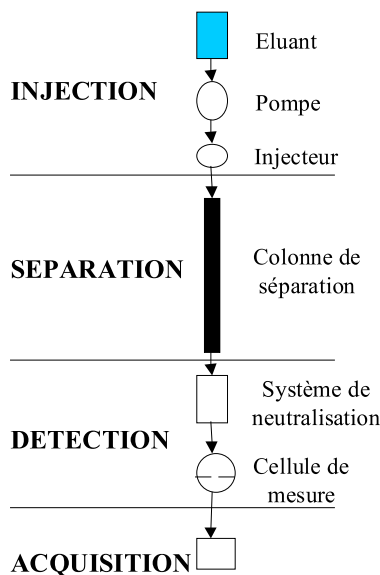


Figure I.24 : Schéma de principe de la chromatographie ionique (selon Pescbet et Tinet, 1986)

La mesure des anions (Cl^- , NO_3^- , PO_4^{2-} et SO_4^{2-}) et des cations (Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Ca^{2+} et Mg^{2+}) a été réalisée sur tous les échantillons du BVUE préalablement filtré à $0,7 \mu\text{m}$ (filtres Whatman GF/F). L'appareil utilisé est un chromatographe Dionex QCI. Les caractéristiques des éluants, des colonnes, des pré-colonnes et des supprimeurs sont rassemblées dans le Tableau I.21.

Tableau I.21 : Caractéristiques des pré-colonnes, des colonnes et des éluants utilisés dans la détection des anions et des cations par chromatographie ionique

Analyte	Eluant	Pré-colonne	Colonne	Système de neutralisation
Anions	NaHCO_3 1,7 mM et Na_2CO_3 1,8 mM (Normapur, Prolabo)	Dionex IONPAC AG4A-SC 4 mm	Dionex IONPAC AS4A-SC 4 mm	Dionex ASRS-I 4 mm
Cations	Acide méthano-sulfonique (MSA) 20 mM (Normapur, Prolabo)	Dionex IONPAC CG 12 "10-32"	Dionex IONPAC CS 12 "10-32"	Dionex CSRS-I 4 mm

L'échantillon est introduit par l'intermédiaire d'une boucle d'injection de $50 \mu\text{l}$ dans l'éluant qui a un débit de $2 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$. Les ions sont séparés lors de leur passage sur la colonne analytique qui contient une résine pelliculaire (stable de pH 0 à 14). Les ions sont élués les uns après les autres en fonction de leur affinité pour la résine (en fonction de leur charge et, à charge égale, en fonction de leur taille) et sont détectés par une cellule de conductimétrie. La sensibilité de la détection est de l'ordre de $10^{-8} \text{ g}\cdot\text{ml}^{-1}$. Le bruit de fond induit par la forte conductivité de l'éluant est éliminé par un système de neutralisation. Ce système est composé de plusieurs membranes où a lieu un échange

ionique entre l'éluant et un régénérant, système détaillé par Dugay (1993). La ligne de base est extrêmement stable et aucun ion parasite de polarité opposée ne vient interférer avec la mesure (Peschet et Tinet, 1986).

Une courbe d'étalonnage multi-élément est réalisée par dilutions successives au demi à l'aide d'un échantillon unique (Standal® Calikit 1.2.3.). La courbe d'étalonnage est réalisée avec 7 concentrations pour chaque ion. Pour chaque standard, l'intégrateur fournit une aire de pic qui est proportionnelle à la concentration de l'ion considéré. A chaque changement d'éluant, une nouvelle gamme a été réalisée (5 litres d'éluant permettent de travailler une semaine environ). Les gammes utilisées pour les échantillons prélevés sur le BVUE sont les suivantes :

- **ANIONS**
 - ⇒ Chlorures : 0,375 à 12 mg.l⁻¹ ;
 - ⇒ Nitrates : 0,25 à 8 mg.l⁻¹ ;
 - ⇒ Phosphates : 0,0625 à 2 mg.l⁻¹ ;
 - ⇒ Sulfates : 0,25 à 8 mg.l⁻¹.

- **CATIONS**
 - ⇒ Sodium : 0,3125 à 10 mg.l⁻¹ ;
 - ⇒ Ammonium : 0,3125 à 10 mg.l⁻¹ ;
 - ⇒ Potassium : 0,3125 à 10 mg.l⁻¹ ;
 - ⇒ Magnésium : 0,3125 à 10 mg.l⁻¹ ;
 - ⇒ Calcium : 0,3125 à 10 mg.l⁻¹.

Lors de cette étude, aucun échantillon de composition ionique certifiée n'a pu être utilisé. Afin de pouvoir valider les résultats obtenus, l'analyse d'une eau commerciale dont les concentrations ioniques étaient proches des gammes d'étalonnage a été effectuée. Cette démarche permet uniquement de contrôler la linéarité des différentes gammes d'étalonnage et de pouvoir estimer une éventuelle évolution dans le temps. Par ailleurs, les concentrations mentionnées sur l'étiquette doivent être considéré avec un certain recul. Ce sont essentiellement des valeurs indicatrices car leur méthodologie d'analyse est inconnue. Pour la mesure des anions et des cations dans l'ensemble des échantillons prélevés sur le BVUE, 2 mois d'analyse et 8 gammes d'étalonnage ont été nécessaires. L'analyse de cette eau de source "Volcania" a été réalisée au début de chaque série journalière de mesure (n = 42). La comparaison entre les concentrations ioniques mesurées sur l'eau de source commerciale ("Volcania") et les valeurs indiquées sur l'étiquette sont rassemblées dans le Tableau I.22.

Tableau I.22 : Comparaison entre les concentrations ioniques mesurées et indiquées sur une eau de source commerciale "Volcania" ($n = 42$; valeurs moyennes \pm écart type en $mg.l^{-1}$)

	Anions			Cations			
	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
Valeur mesurée	0,9 \pm 0,2	0,7 \pm 0,1	1,0 \pm 0,1	2,6 \pm 0,7	0,8 \pm 0,3	1,8 \pm 0,3	4,7 \pm 0,9
Valeur affichée sur l'étiquette	0,9	0,7	0,9	2,6	0,7	1,2	4,6

Ce Tableau I.22 montre un bon accord entre les valeurs ioniques indiquées sur l'étiquette commerciale de l'eau minérale et les valeurs mesurées. Ces indications sont à considérer avec une certaine prudence, mais ceci indique malgré tout une qualité satisfaisante des résultats obtenus par chromatographie ionique.

I.3.2.2 – Alcalinité : titre alcalimétrique (TA) et titre alcalimétrique complet (TAC)

L'alcalinité d'une eau correspond à la présence des bicarbonates, carbonates et hydroxydes. Le titre alcalimétrique (TA, alcalinité forte) correspond à la teneur de l'eau en bases fortes et en carbonates alcalins. Le titre alcalimétrique complet (TAC, alcalinité totale) correspond à la teneur de l'eau en bases fortes, carbonates et bicarbonates alcalins. Cette technique a été utilisée car la chromatographie ionique ne permet pas de doser les ions HCO₃⁻ et CO₃²⁻ qui composent l'éluant utilisé pour la quantification des anions majeurs.

Le protocole utilisé suit la norme AFNOR T90-036 pour l'analyse des eaux. La détermination de l'alcalinité s'effectue par une double acidimétrie en présence de deux indicateurs de pH colorés, la phénol-phtaléine et l'hélianthine. Dans les eaux d'alimentation, ce sont principalement les carbonates et les bicarbonates qui déterminent l'alcalinité. En effet les phosphates, sulfures, et silicates présents en faible quantité n'influent généralement pas sur le pH de façon notable. Si le pH de l'eau est supérieur à 8,3, celle-ci contient des carbonates qui forment d'ailleurs avec les bicarbonates un système tampon : HCO₃⁻ / CO₃²⁻. Si le pH de l'eau est inférieur à 8,3, celle-ci ne contient pas ou peu de carbonates. Les bicarbonates présents sont en équilibre avec l'acide carbonique et forment un système tampon H₂CO₃ / HCO₃⁻.

Une acidimétrie en présence de phénol-phtaléine (dont la zone de virage est voisine de pH 8,3) mesure donc la concentration en carbonates comme le montre l'équation : CO₃²⁻ + H⁺ \leftrightarrow HCO₃⁻ ; la décoloration de la phénol-phtaléine se produit quand il n'y a plus d'anions CO₃²⁻ en solution. L'acidimétrie en présence d'hélianthine (dont la zone de virage est pH 3,1-4,4) mesure la concentration en bicarbonates et carbonates éventuellement présents selon HCO₃⁻ + H⁺ \leftrightarrow H₂CO₃.

Après étalonnage de la solution de H_2SO_4 ($\approx \text{N}/25$) ($V_0 = 20 \text{ ml}$) par KOH (0,1N), les étapes suivantes sont successivement effectuées sur 100 ml d'échantillon filtré à $0,7 \mu\text{m}$ (Whatman GF/F).

⇒ ajouter 2 à 3 gouttes de solution alcoolique de phénol-phtaléine ;

⇒ s'il se produit une coloration rose, titrer par H_2SO_4 ($\approx \text{N}/25$) jusqu'à décoloration ; soit V_1 (en ml) le volume de H_2SO_4 ($\approx \text{N}/25$) utilisé ;

⇒ s'il ne se produit pas de coloration rose : $\text{TA} = 0$;

⇒ ajouter 2 gouttes d'hélianthine et titrer par H_2SO_4 ($\approx \text{N}/25$) jusqu'à virage du jaune au jaune orangé ; pour vérifier que le titrage est terminé, ajouter 1 goutte de H_2SO_4 ($\approx \text{N}/25$) qui doit faire virer l'indicateur au rose orangé ; soit V_2 (en ml) la somme des volumes de H_2SO_4 ($\approx \text{N}/25$) utilisés pour les 2 titrages.

Le pH correspondant au milieu de la zone de virage de l'hélianthine étant un peu plus faible que celui de la neutralisation exacte des bicarbonates, soustraire 0,1 ml au volume V_2 d'acide sulfurique. Les titres alcalimétriques TA et TAC sont alors calculés par les formules suivantes avec les volumes V_1 , V_2 et V_0 en ml, et N la normalité de H_2SO_4 :

$$\text{TA} = (V_1 \times N \times 1000) / V_0 \text{ en Normalité}$$

$$\text{TAC} = (V_2 \times N \times 1000) / V_0 \text{ en Normalité}$$

I.3.3 – Mesure de la granulométrie fine : Coulter Counter

I.3.3.1 – Principe

La mesure de la granulométrie fine ($< 100 \mu\text{m}$) a été effectuée sur tous les échantillons de retombées atmosphériques (pluie et retombées sèches) dont le volume était suffisant à l'aide d'un Coulter[®] Multisizer (Coulter Electronics, INC., Hialeah, Floride, USA). Le principe de la mesure consiste à aspirer l'échantillon au travers d'un petit orifice dans un milieu aqueux suffisamment conducteur. Pour cela les échantillons sont dilués dans une solution saline (NaCl , concentration massique 20 g.l^{-1}) et placés dans un bécher de 200 ml. Cette condition permet la mesure d'une différence de potentiel entre l'électrode externe (trempant dans la solution) et l'électrode interne (logée dans la sonde). La différence de potentiel est induite par le volume d'eau déplacé par le passage des particules au niveau de l'orifice de la sonde trempant dans la solution. L'appareil mesure de façon continue la différence de potentiel entre les deux électrodes, repère les pics et classe les données obtenues en fonction des surfaces de pics (en échelle linéaire ou logarithmique). Plusieurs sondes, ayant des orifices de taille variable, peuvent être utilisées suivant la distribution des tailles des

particules de l'échantillon. Chaque sonde permet de mesurer des diamètres de particules compris entre 2 et 60% du diamètre de la sonde (intervalle de vraisemblance). Les paramètres de mesure définissables sont : la durée de comptage des particules, le courant injecté et le gain de l'appareil pour l'atténuation des parasites. Un micro-ordinateur PC avec un logiciel approprié est associé à l'appareil pour gérer l'acquisition et le traitement des données.

1.3.3.2 – Pré-traitement et protocole de la mesure

Les mesures de granulométrie fine ont été réalisées sur les échantillons de retombées atmosphériques sèches, humides et totales. La sonde utilisée a été celle à 100 μm . Chaque série de mesures débute par l'estimation du bruit de fond. Pour cela une solution électrolyte de NaCl à 20 g.l^{-1} est utilisée. Cette solution est filtrée sur une membrane GF/F (Whatman, porosité 0,7 μm , diamètre 47 mm) pour éviter toute contamination. L'acquisition d'une mesure dure 30 secondes et des valeurs de blanc correctes doivent être inférieures à 500 particules comptées. Des précautions telles que le lavage de la sonde, de l'agitateur, de l'électrode externe et du bécher d'analyse doivent être respectées. Après la mesure des blancs, la calibration de l'appareil consiste en un étalonnage par des billes calibrées de latex dont le diamètre est de 9,69 μm (Epics Division of Coulter Corp., Hialeah, Floride, Etats-Unis). Trois gouttes de la préparation sont versées dans la solution utilisée pour la mesure des blancs et une nouvelle acquisition est lancée. Pour une bonne calibration, le mode du spectre (50 % du cumul) doit être centré sur 9,69 μm .

1.3.3.3 - Préparation des échantillons

Pour que le comptage des particules soit correct, la concentration de l'échantillon doit être ajustée de telle sorte que le nombre de particules comptés à la seconde soit inférieur à 1 000. Au delà de cette valeur, deux particules de petit diamètre seront comptabilisées comme une seule de diamètre plus gros. Des dilutions sont donc nécessaires pour des mesures correctes. Les dilutions sont réalisées avec la solution saline en employant une étape de sonification pour limiter les disparités. Cette dernière est réalisée par immersion dans une cuve à ultrasons durant 60 secondes à la fréquence de 107 kHz. Ainsi, la formation de flocs, liés au stockage et au transport des échantillons, est évitée et la répétabilité des mesures successives sur un même échantillon est améliorée. Tous les échantillons ont été analysés trois ou quatre fois et les résultats seront interprétés sur la base de la moyenne. Il faut toutefois noter que du fait de la dilution en milieu salin et du traitement des échantillons par

ultra-sons, les granulométries observées sont probablement très différentes des granulométries initiales (Maldiney, 1994).

I.4 – INCERTITUDES SUR LA MESURE DE METAUX TRACES

I.4.1 – Objectif

Le choix des sites de mesure et la mise en place des équipements de prélèvement sur le BVUE ont été réalisés dans l'objectif de réduire au maximum les sources d'erreurs. Toutefois, les masses métalliques dissoutes, particulières et totales transférées aux différents niveaux du bassin versant par temps sec et par temps de pluie sont associées à de multiples incertitudes (Gromaire-Mertz, 1998) :

- ⇒ l'incertitude sur les concentrations ponctuelles, liée à la représentativité de l'échantillon prélevé, à la conservation de l'échantillon et à l'incertitude d'analyse ;
- ⇒ l'incertitude sur les concentrations moyennes sur la période de temps considérée, liée à la détermination du début et de la fin de l'événement pluvieux et à la procédure d'échantillonnage au cours de l'événement ;
- ⇒ l'incertitude sur la mesure ou le calcul des volumes, liée aux incertitudes sur les mesures de débit à l'exutoire et aux avaloirs, sur la mesure pluviométrique et sur le volume ruisselé dans les cours et les toitures calculé à partir des données pluviométriques.

L'évaluation de l'ensemble de ces incertitudes est un travail lourd et délicat, notamment dans le choix des paramètres statistiques à prendre en compte. Pour les métaux traces, ces incertitudes ont été calculées suite à une réflexion commune avec M.-C. Gromaire-Mertz (1998). Lors de ce travail, les incertitudes estimées concernent l'analyse des métaux traces, les autres (méthodes de calculs employées et résultats) étant détaillées dans la thèse de Gromaire-Mertz (1998).

I.4.2 – Incertitude sur l'analyse des métaux totaux et dissous

I.4.2.1 - Métaux totaux

Le protocole d'analyse des métaux totaux, quel que soit le type d'échantillon, est réalisé en double. Afin de déterminer l'incertitude sur la mesure de la concentration métallique totale, les écarts (exprimés en % par rapport à la valeur moyenne) entre les duplicats de $n = 80$ échantillons de

concentrations métalliques variées (Cd, Cu, Pb et Zn) ont été calculés. La distribution de ces écarts en fonction de la concentration de l'échantillon est représentée sur la Figure I.25.

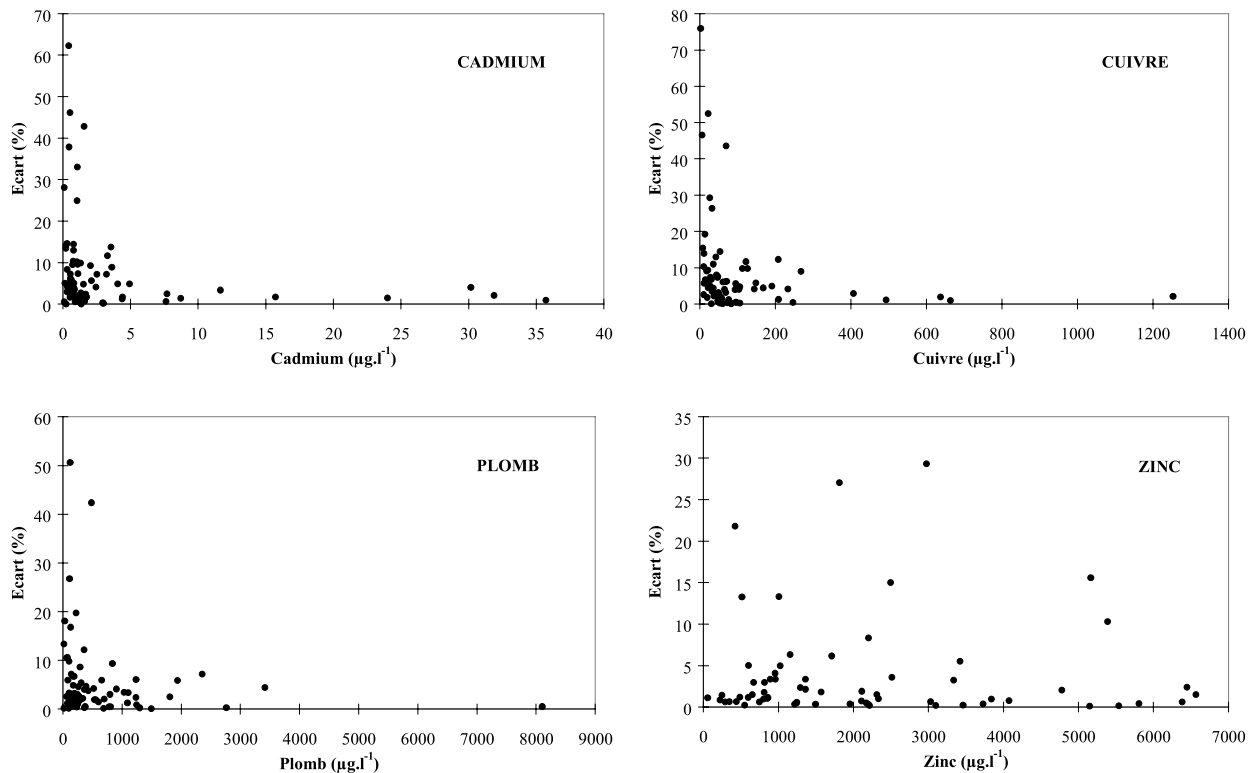


Figure I.25 : Distribution des dispersions entre les duplicats de digestion acide en fonction de la concentration métallique totale de l'échantillon (exprimées en pourcentage par rapport à la valeur moyenne , $n = 80$)

La gamme de concentration pour chaque élément étant très étendue, un regroupement par classe a été effectué en fonction de la concentration :

- ⇒ pour le cadmium :
 - Classe I $[Cd] \leq 1,6 \mu\text{g.l}^{-1}$;
 - Classe II $1,6 \mu\text{g.l}^{-1} < [Cd] \leq 5 \mu\text{g.l}^{-1}$;
 - Classe III $[Cd] > 5 \mu\text{g.l}^{-1}$.
- ⇒ pour le cuivre :
 - Classe I $[Cu] \leq 70 \mu\text{g.l}^{-1}$;
 - Classe II $70 \mu\text{g.l}^{-1} < [Cu] \leq 300 \mu\text{g.l}^{-1}$;
 - Classe III $[Cu] > 300 \mu\text{g.l}^{-1}$.
- ⇒ pour le plomb :
 - Classe I $[Pb] \leq 500 \mu\text{g.l}^{-1}$;
 - Classe II $[Pb] > 500 \mu\text{g.l}^{-1}$.
- ⇒ pour le zinc :
 - Classe I $[Zn] \leq 6\,000 \mu\text{g.l}^{-1}$;
 - Classe II $[Zn] > 6\,000 \mu\text{g.l}^{-1}$.

Les valeurs seuils ont été choisies dans la population afin de refléter au mieux la diversité de concentration des différents échantillons du BVUE. D'une manière générale, plus la concentration métallique mesurée est faible plus la dispersion entre les réplicats est forte (Figure I.25). En effet, des dispersions de 62 %, 76 %, 51 % et 29 % peuvent être observées pour le cadmium, le cuivre, le plomb et le zinc respectivement. Pour le zinc, les concentrations utilisées pour ce calcul sont fortes et ont été analysées par SAA en mode flamme ce qui explique la faible dispersion générale. La répétabilité du protocole de digestion acide est donc plus incertaine pour des concentrations métalliques totales faibles. Par ailleurs, la distribution des dispersions ne suit pas une loi Normale. Par contre, la relation entre la Fréquence et le Logarithme népérien des écarts est linéaire pour les classes choisies (Annexe I.16). L'incertitude retenue pour chaque classe correspond à la fréquence 0,95, donc l'incertitude calculée est valable pour 95 % des échantillons. Les résultats des incertitudes au seuil de 95 % sur l'analyse des métaux totaux sont réunis dans le Tableau I.23. Ce Tableau I.23 montre que l'incertitude diminue lorsque que la concentration métallique de l'échantillon augmente. L'erreur systématique dans la mesure des métaux totaux est nulle.

Tableau I.23 : Incertitudes sur les concentrations totales au seuil de 95 %

Elément	Classe	Concentration ($\mu\text{g.l}^{-1}$)	Incertitude (%)
<i>Cadmium</i>	I	$C \leq 1,6 \mu\text{g.l}^{-1}$	± 40
	II	$1,6 \mu\text{g.l}^{-1} < C \leq 5 \mu\text{g.l}^{-1}$	± 12
	III	$C > 5 \mu\text{g.l}^{-1}$	± 4
<i>Cuivre</i>	I	$C \leq 70 \mu\text{g.l}^{-1}$	± 46
	II	$70 \mu\text{g.l}^{-1} < C \leq 300 \mu\text{g.l}^{-1}$	± 11
	III	$C > 300 \mu\text{g.l}^{-1}$	± 3
<i>Plomb</i>	I	$C \leq 500 \mu\text{g.l}^{-1}$	± 23
	II	$C > 500 \mu\text{g.l}^{-1}$	± 7
<i>Zinc</i>	I	$C \leq 6\,000 \mu\text{g.l}^{-1}$	± 16
	II	$C > 6\,000 \mu\text{g.l}^{-1}$	± 4

I.4.2.2 - Métaux dissous

Un test de répétabilité du protocole d'analyse et de mesure des métaux dissous a été effectué. Un échantillon de temps de pluie a été traité 10 fois de la même façon selon le protocole présenté au chapitre I.2.2.7. Les résultats analytiques pour le Cd, le Cu, le Pb et le Zn sont présentés dans l'Annexe I.17.

Si la population des résultats suit une loi de Gauss, de moyenne C_μ et d'écart type Σ , alors 95 % des résultats d'analyse sont compris dans l'intervalle $[C_\mu - 1,96\Sigma ; C_\mu + 1,96\Sigma]$. Soit C_m la moyenne

des concentrations mesurées sur les N répliqués d'un test de répétabilité ; C_m est une estimation de la concentration réelle C_μ de l'échantillon. Soit σ l'écart type calculé sur les n répliqués, σ est un estimateur de l'écart type Σ de la population des répliqués. L'intervalle contenant 95 % des résultats d'analyse peut alors être estimé par $[C_m - t\sigma ; C_m + t\sigma]$, où t est la valeur de la distribution de Student pour un degré de liberté n-1 et une probabilité 0,95. Pour chaque test de répétabilité, nous pouvons donc calculer une incertitude d'analyse E, dont la valeur au seuil de confiance 95 % est donnée par : $E = \pm t\sigma / C_m$.

La distribution des concentrations dissoutes des quatre métaux traces (n = 10) est normale (Annexe I.17). Les incertitudes d'analyse au seuil de confiance de 95 % peuvent être calculées à l'aide de la formule précédente. L'incertitude d'analyse concernant le Cd, le Cu et le Zn est de l'ordre de 10 % (Tableau I.24). Dans le cas particulier du Pb, la valeur moyenne dissoute de l'échantillon test n'est pas représentative de l'ensemble des échantillons du BVUE. Il y a notamment des valeurs beaucoup plus élevées. Par conséquent, pour des échantillons dont la concentration dissoute de plomb est supérieure à 10 $\mu\text{g.l}^{-1}$, l'incertitude prise en compte est celle des métaux totaux à savoir $\pm 23\%$ (concentration des échantillons dont $[\text{Pb}] \leq 500 \mu\text{g.l}^{-1}$). L'erreur systématique dans la mesure des métaux dissous est nulle.

Tableau I.24 : Estimation des incertitudes d'analyse des métaux dissous au seuil de confiance de 95 %

Elément	C_m ($\mu\text{g.l}^{-1}$)	t	σ ($\mu\text{g.l}^{-1}$)	Incertitude
<i>Cadmium</i>	1,25	2,262	0,06	$\pm 11\%$
<i>Cuivre</i>	14,6	2,262	0,5	$\pm 7\%$
<i>Plomb</i>	6,7	2,262	1,5	$\pm 49\%$
<i>Zinc</i>	2 920	2,262	124	$\pm 10\%$

I.4.3 – Autres incertitudes

Les incertitudes concernant le débit, le volume, le prélèvement, l'homogénéisation et la constitution des échantillons moyens ont été estimées par Gromaire-Mertz (1998). Pour les échantillons dissous des toitures et des chaussées, les conditions de prélèvement sont favorables à une bonne représentativité. Pour ces sites l'erreur d'échantillonnage est supposée négligeable. Les incertitudes en fonction du type d'erreur sont rassemblées dans le Tableau I.25 : ces dernières sont composées d'une erreur systématique (sous-estimation ou surestimation) \pm une erreur aléatoire.

Tableau I.25 : Incertitudes estimées au seuil de confiance de 95% sur les concentrations métalliques en fonction de chaque type d'erreur (selon Gromaire-Mertz, 1998)

Type d'erreur	Incertitude estimée (%) : systématique ± aléatoire
Homogénéisation	0 ± 4
Prélèvement à l'exutoire	12 ± 13
Constitution de l'échantillon moyen des cours internes	-21 ± 31
Constitution de l'échantillon moyen de l'exutoire par temps sec	Plage 1h-8h : -26 ± 12 Plage 8h-16h et 16h-1h : -2 ± 1
Constitution de l'échantillon moyen de l'exutoire par temps de pluie	6 ± 14

Ce Tableau I.25 illustre les résultats essentiels suivants :

- ⇒ le prélèvement à l'exutoire et la constitution de l'échantillon moyen de temps de pluie à l'exutoire entraînent une surestimation systématique des concentrations ;
- ⇒ la constitution de l'échantillon moyen des cours internes et par temps sec à l'exutoire (quelle que soit la plage horaire) sous-estiment les concentrations métalliques.

I.4.4 – Incertitude globale

L'incertitude globale sur les concentrations métalliques dissoutes et totales résultent des incertitudes précédentes. Afin de calculer une incertitude globale due aux différents types d'erreurs, une hypothèse a été faite. Les erreurs sont supposées indépendantes les unes des autres et gaussiennes. Dans ce cas, l'erreur globale est gaussienne, sa moyenne est égale à la somme des moyennes des différentes erreurs et sa variance à la somme des variances. Par exemple, soit une erreur E_1 , normale, de moyenne m_1 et d'écart type σ_1 . Au seuil de confiance de 95 %, $E_{1(95\%)} = m_1 \pm 1,96 \sigma_1 = m_1 + \alpha_1$. Il en est de même pour une erreur E_2 . Si E_1 et E_2 sont indépendantes, l'erreur globale au seuil de confiance de 95 % est égale à $E_{95\%} = (m_1 + m_2) \pm 1,96 \sqrt{(\sigma_1^2 + \sigma_2^2)} = (m_1 + m_2) \pm \sqrt{(\alpha_1^2 + \alpha_2^2)}$. Cette hypothèse a été adoptée pour les différents types d'échantillons en considérant qu'intervenaient sur ceux-ci les erreurs suivantes :

- ⇒ toitures : homogénéisation + analyse ;
- ⇒ cours internes : constitution de l'échantillon moyen + homogénéisation + analyse ;
- ⇒ chaussées : homogénéisation + analyse ;
- ⇒ exutoire (temps sec) : prélèvement à l'exutoire + constitution de l'échantillon moyen horaire + homogénéisation + analyse ;
- ⇒ exutoire (temps de pluie) : prélèvement à l'exutoire + constitution de l'échantillon moyen + homogénéisation + analyse.

Les résultats concernant les métaux dissous et totaux sont regroupés dans le Tableau I.26 et le Tableau I.27.

Tableau I.26 : Estimation de l'incertitude globale sur les concentrations métalliques dissoutes au seuil de confiance de 95 % au cours d'un événement pluvieux

Site	Plage	Cd	Cu	Pb ⁽¹⁾	Zn
Toitures	–	± 11%	± 7%	± 49%	± 10%
	–	–	–	± 23%	–
Cours	–	5 ± 21%	15 ± 44%	5 ± 51%	6 ± 21%
	–	–	–	5 ± 37%	–
Chaussées	–	± 11%	± 7%	± 49%	± 10%
	–	–	–	± 23%	–
Exutoire (TP)	–	- 13 à 25%	-9 à 21%	-51 à 63%	-12 à 24%
	–	–	–	-25 à 37%	–
Exutoire (TS)	1 à 8h	-26 ± 31%	-26 ± 30%	-26 ± 57%	-26 ± 31%
		–	–	-26 ± 37%	–
	8 à 16h	-2 ± 11%	-2 ± 7%	-2 ± 49%	-2 ± 10%
		–	–	-2 ± 23%	–
	16 à 1h	-1 ± 11%	-1 ± 7%	-1 ± 49%	-1 ± 10%
		–	–	-1 ± 23%	–

⁽¹⁾ : il y a deux valeurs : la première pour [Pb] ≤ 10 µg.l⁻¹, la seconde pour 10 µg.l⁻¹ < [Pb] ≤ 500 µg.l⁻¹

Tableau I.27 : Estimation de l'incertitude globale sur les concentrations métalliques totales au seuil de confiance de 95 % au cours d'un événement pluvieux

Site	Plage	Classe	Cd	Cu	Pb	Zn
Toitures	–	I	± 40%	± 46%	± 23%	± 16%
	–	II	± 13%	± 12%	± 8%	± 6%
	–	III	± 6%	± 5%	–	–
Cours	–	I	-21 ± 51%	-21 ± 56%	-21 ± 39%	-21 ± 35%
	–	II	-21 ± 34%	-21 ± 33%	-21 ± 32%	-21 ± 32%
	–	III	-21 ± 32%	-21 ± 31%	–	–
Chaussées	–	I	± 40%	± 46%	± 23%	± 16%
	–	II	± 13%	± 12%	± 8%	± 6%
	–	III	± 6%	± 5%	–	–
Exutoire (TP)	–	I	18 ± 45%	18 ± 50%	18 ± 30%	18 ± 25%
	–	II	18 ± 23%	18 ± 23%	18 ± 21%	18 ± 20%
	–	III	18 ± 20%	18 ± 20%	–	–
Exutoire (TS)	1 à 8h	I	-14 ± 51%	-14 ± 56%	-14 ± 40%	-14 ± 36%
		II	-14 ± 35%	-14 ± 34%	-14 ± 33%	-14 ± 33%
		III	-14 ± 33%	-14 ± 32%	–	–
	8 à 16h 16 à 1h	I	10 ± 42%	10 ± 48%	10 ± 27%	10 ± 21%
		II	10 ± 18%	10 ± 18%	10 ± 15%	10 ± 14%
		III	10 ± 14%	10 ± 14%	–	–

I.4.5 – Conclusions

Malgré toutes les précautions prises par Gromaire-Mertz (1998) dans l'équipement du BVUE, les sources d'erreur sont inévitables et souvent importantes. En effet, les choix adoptés lors de ce programme de recherche résultent d'un compromis entre les possibilités financières et techniques disponibles. La réduction maximale des erreurs a, bien entendu, été prise en compte lors de la sélection des appareils de mesure et des sites de prélèvement. Dans le cas des métaux traces, les incertitudes ont été définies pour plusieurs classes de concentration dans un souci de précision. Du point de vue analytique, plus la concentration métallique d'un échantillon est faible, plus l'incertitude concernant l'analyse est forte, quel que soit le métal considéré. Pour les prélèvements échantillonnés par temps de pluie à l'exutoire, la principale source d'erreur repose sur la constitution de l'échantillon moyen. Les incertitudes sur les concentrations (et par conséquent sur les masses) peuvent être notoires dans certains cas et il est donc indispensable d'en tenir compte lors de l'interprétation des résultats. De plus, un point fondamental à retenir est que les incertitudes déterminées dans ce programme de recherche ne sont que des estimations et bien entendu pas des certitudes.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE I

Ahyerre M. (1996). Analyse de profils verticaux de matières en suspension par temps sec dans le Bassin Versant Urbain du Marais, Rapport de **DEA Sciences et Techniques de l'Environnement**, ENPC, ENGREF, Université Paris XII – Val de Marne, 53 p. + annexes.

Ahyerre M., Saad M. et Chebbo G. (1998). Mécanismes de formation et d'érosion des dépôts dans le réseau d'assainissement du bassin versant expérimental du Marais à Paris, **Rapport intermédiaire de l'Agence de l'Eau Seine Normandie : évaluation des stocks de pollution dans les dépôts du réseau d'assainissement du Marais**, Octobre 1998, 118 p.

Ajayi S.O. et Vanloon G.W. (1989). Studies on redistribution during the analytical fractionation of metals in sediments, **The Science of the Total Environment**, 87/88, 171 – 187.

Ashley R.M., Wotherspoon D.J.J., Coghlan B.P. et McGregor I. (1992). The erosion and movement of sediments and associated pollutants in combined sewers, **Water Science and Technology**, 25 (8), 101 – 114.

Ashley R.M., Arthur S., Coghlan B.P. et McGregor I. (1994). Fluid sediment in combined sewers, **Water Science and Technology**, 25 (1-2), 113 - 123.

Bertrand P. (1980). Etude expérimentale par fractionnement de la répartition géochimique de quelques métaux (Zn, Cu, Pb, Ni) dans les matières en suspension de l'estuaire de la Gironde, **Thèse de Doctorat**, Université de Bordeaux I, 148 p.

Bourcier D.R. et Sharma R.P. (1980). Heavy metals and their relationship to solids in urban runoff, **Intern. J. Environ. Anal. Chem.**, 7, 273 - 283.

Bourrier R. (1991). Les réseaux d'assainissement – calculs – applications – perspectives, Editions Lavoisiers.

Brennan B. (1991). Chemical partitioning and remobilization of heavy metals from sewage sludge dumped in Dublin bay, **Water Research**, 25 (10), 1193 - 1198.

Bris F.-J., Garnaud S., Apperry N., Gonzalez A., Mouchel J.-M., Chebbo G. et Thévenot D.R. (1999). A street deposit sampling method for metal and hydrocarbon contamination assessment, **The Science of the Total Environment**, accepté pour publication.

Bussy A.L. (1996). Mobilité des métaux dans un système fluvial urbain, **Thèse de Doctorat**, Université Paris XII – Val de Marne, 213 p. + annexes.

Chebbo G. (1992). Solides des rejets pluviaux urbains : caractérisation et traitabilité, **Thèse de Doctorat**, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, 413 p. + annexes.

Crabtree R.W. (1988). A classification of combined sewer sediments types and characteristics, **Rapport Technique n°ER 324 E**, *Water Research Centre*.

Dastugue S., Vignoles M., Heughebaert J.C. et Vignoles C. (1990). Heavy metals in Toulouse urban storm runoff and their impacts on the environment, **Fifth International Conference on Urban Storm Drainage**, *Osaka*, 449 - 455.

Dugay J. (1993). Analyse des cations minéraux par chromatographie ionique : aspects fondamentaux, **Thèse de Doctorat**, Université Paris VI, Spécialité Sciences Physiques, 247 p.

Estèbe A. (1991). Impact des orages sur les concentrations métalliques des matières en suspension en Seine, **Rapport de DEA Sciences et Techniques de l'Environnement**, ENPC, ENGREF, Université Paris XII – Val de Marne, 39 p.

Flemming H.C. (1995). Sorption sites in biofilms, **Water Science and Technology**, 32, 27 - 33.

Flores-Rodriguez J. (1992). Les métaux toxiques dans les eaux pluviales en milieu urbain : caractéristiques physico-chimiques, **Thèse de Doctorat**, Université Paris XII – Val de Marne, 229 p. + annexes.

Flyhammar P. (1997). Estimation of heavy metal transformations in municipal solid waste, **The Science of the Total Environment**, 198, 123 – 133.

Garnaud S. (1995). Retombées atmosphériques de métaux lourds en région parisienne, **Rapport de DEA Sciences et Techniques de l'Environnement**, ENPC, ENGREF, Université Paris XII – Val de Marne, 50 p. + annexes.

Garnaud S., Mouchel J.-M., Chebbo G. et Thévenot D.R. (1999). Heavy metals concentrations in dry and wet atmospheric deposits in Paris district : comparison with urban runoff, **The Science of the Total Environment**, accepté pour publication.

Gouws K. et Coetzee P.P. (1997). Determination and partitioning of heavy metals in sediments of the Vaal Dam System by sequential extraction, **Water SA**, 23 (3), 217 - 226.

Gromaire-Mertz M.-C. (1998). La pollution des eaux pluviales urbaines en réseau d'assainissement unitaire : origines et caractéristiques, **Thèse de Doctorat**, ENPC, 507 p. + annexes.

Gupta S.K. et Chen K.Y. (1975). Partitioning of trace metals in selective chemical fractions of nearshore sediments, **Env. Letters**, 10, 129 - 158.

Horowitz (1994). The use of suspended sediments and associated trace elements in water quality studies, **IAHS Specials Publications**, n°4.

Jenne E.A. (1968). Controls on Mn, Fe, Co, Ni, Cu and Zn concentrations in soil and water : the significant role of hydrous Mn and Fe oxides, In "**Trace Inorganic in Water**", R.A. Baker (Ed.), Adv. Chem. Ser., n°73, American Chemical Society, 337 - 387.

Kersten M. et Förstner U. (1987). Effect of sample pretreatment on the reliability of solid speciation data of heavy metals - implications for the study of early diagenetic processes, **Marine Chemistry**, 22, 299 – 312.

Kheboian C. et Bauer C.F. (1987). Accuracy of selective extraction procedures for metal speciation in model aquatic sediment, **Anal. Chem.**, 59, 1417 - 1423.

Lara-Cazenave M.B. (1994). Spéciation de métaux lourds (cadmium, cuivre, plomb et zinc) dans les eaux de ruissellement, **Thèse de Doctorat**, Université de Pau et des Pays de l'Adour, 138 p.

Lebreton L. (1996). Impact de la mise en suspension de sédiments urbains : évaluation expérimentale de la mobilité des métaux (Zn, Pb, Cu, Cd, Fe, Mn), **Thèse de Doctorat**, Université Paris XII – Val de Marne, 418 p. + annexes.

Lecomte S. (1996). Détermination des métaux traces en bassin versant urbain expérimental, **Rapport de DEA Sciences et Techniques de l'Environnement**, ENPC, ENGREF, Université Paris XII – Val de Marne, 56 p. + annexes.

Lee P.-K., Touray J.-C., Baillif P. et Ildefonse J.-P. (1997). Heavy metal contamination of settling particles in a retention pond along the A-71 motorway in Sologne, France, **The Science of the Total Environment**, 201, 1 - 15.

Maldiney M.A. (1994). Caractéristiques physiques des particules en suspension dans un fleuve canalisé, exemple de la Seine, **Thèse de Doctorat**, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, 348 p.

Marchandise P., Olié J.L., Robbe D. et Legret L. (1982). Dosage d'éléments traces dans les sédiments de cours d'eau et les boues de station d'épuration : comparaison inter-laboratoire de diverses méthodes de minéralisation, **Science and Technology Letters**, 3, 157 - 166.

Martin J.M., Niriél P. et Thomas A.J. (1987). Sequential extraction techniques : promises and problems, **Marine Chemistry**, 22, 313 – 341.

Meguelliati N. (1982). Mise au point d'un schéma d'extractions sélectives des polluants métalliques associés aux diverses phases constitutives des sédiments, **Thèse de Doctorat**, Université de Pau et des Pays de l'Adour, 106 p.

Moret C. (1998). Spéciation géochimique des métaux particuliers en bassin versant urbain, **Rapport de DEA Sciences et Techniques de l'Environnement**, ENPC, ENGREF, Université Paris XII – Val de Marne, 54 p. + annexes.

Morrisson G.M.P. et Revitt D.M. (1987). Assessment of metal species bioavailability and geochemical mobility in polluted waters, **Science and Technology Letters**, 8, 361 - 372.

Niriél P.M.V. et Morel F.M.M. (1989). Pitfalls of sequential extractions, **Water Research**, 24, 1055 – 1056.

Peschet J.L. et Tiné C. (1986) . La chromatographie ionique, un nouveau concept pour l'analyse des ions en hydrologie, **T.S.M. L'Eau**, 351 - 358.

Peschet J.L. et Tiné C. (1987). Analyse des pollutions minérales et organiques dans diverses eaux par chromatographie ionique et liquide à hautes performances, **L'eau, l'industrie, les nuisances**, 114, 47 - 50.

Pickering W.F. (1986). Metal ion speciation - soils and sediments (a review), **Ore Geology reviews**, 1, 83 – 146.

Picot A. et Grenouillet P. (1995). La sécurité en laboratoire de chimie et de biochimie, Ed. TEC et DOC (2nde édition – Londres, Paris et New-York), 478 p.

Quevauviller P., Rauret G. et Muntau H. (1994). Evaluation of a sequential extraction procedure for the determination of extractable trace metal contents in sediments, **Fresenius J. Anal. Chem.**, *349*, 808 – 814.

Rauret G., Rubio R., Lopez-Sanchez J.F. et Casassas E. (1988). Specific procedure for metal solid speciation in heavily polluted river sediments, **Intern. J. Environ. Anal. Chem.**, *35*, 89 - 100.

Robbe D. (1984). Interprétation des teneurs en éléments métalliques associés aux sédiments, **Rapports des Laboratoires**, Série : Environnement et Génie Urbain, EG-1, X de l'Urbanisme et du Logement – Ministère des Transports – Laboratoire des Ponts et Chaussées, 149 p.

Rudd T. Lake D.L., Mehrotra I., Sterritt R.M., Kirk P.W.W., Campbell J.A. et Lester J.N. (1988). Characterisation of metal forms in sewage sludge by chemical extraction and progressive acidification, **The Science of the Total Environment**, *74*, 149 – 175.

Salim R. et Cooksey B.G. (1981). The effect of centrifugation on the suspended particules of river waters, **Water Research**, *15*, 835 - 839.

Salomons W. et Förstner U. (1980). Trace metal analysis on polluted sediments, part II : evaluation of environmental impact, **Environmental Technology Letters**, *1*, 506 - 517.

Serne R.J. (1975). Geochemical distribution of selected trace metals in San Fransisco bay sediments, water and waste management section, Bahelle, Pacific North West Laboratories, Richland, Washington.

Tack F.M.G. et Verloo M.G. (1996). Impact of single reagent extraction using NH₄OAc-EDTA on the solid phase distribution of metals in a contaminated dredged sediment, **The Science of the Total Environment**, *178*, 29 – 36.

Taconet J. (1996). Métaux fixés sur les matières en suspension dans le bassin de la Seine : évolution des teneurs et des mobilités, **Rapport de DEA Sciences et Techniques de l'Environnement**, ENPC, ENGREF, Université Paris XII – Val de Marne, 73 p.

Tessier A., Campbell P.G.C. et Bisson M. (1979). Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals, **Analytical Chemistry**, *51*, 844 – 851.

Thomas P., Voisin C., avec la collaboration technique de Merdy C. (1993). Huit années de mesures des métaux lourds dans l'atmosphère de l'agglomération lilloise, **Pollution Atmosphérique**, *Juillet-Septembre 1993*, 89 - 97.

Tingzong Guo, De Laune R.D. et Patrick W.H. (1997). The influence of sediment redox chemistry on chemically active forms of arsenic, cadmium, chromium, and zinc in estuarine sediment, **Environment International**, *23*, 305 – 316.

Ulrich E., Lanier M. et Schneider A. (1995). Dépôts atmosphériques et concentrations des solutions du sol, **Rapport scientifique sur les années 1993 et 1994**, Office National des Forêts, 165 p.

Welté B. et Montiel A. (1980). Méthode de détermination des formes sous lesquelles se trouvent les micro-polluants minéraux, **T.S.M. L'Eau**, *3*, 100 - 104.

Welté B., Blés N. et Montiel A. (1983). Etudes des différentes méthodes de spéciation des métaux lourds dans les sédiments. I. Etude bibliographique, **Environmental Technology Letters**, *4*, 79 – 88.



TRANSFERT ET EVOLUTION GEOCHIMIQUE DE LA POLLUTION METALLIQUE EN BASSIN VERSANT URBAIN



Plan du mémoire



Introduction



Chapitre I: Contexte expérimental et validation des méthodes analytiques



Chapitre II: Retombées atmosphériques de métaux traces et d'ions majeurs en région parisienne



Chapitre III: Dépôts de rue



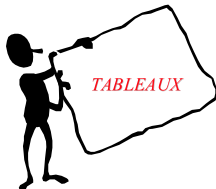
Chapitre IV: Eaux de ruissellement urbaines et eaux transitant à l'exutoire d'un réseau d'assainissement unitaire



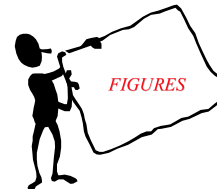
Chapitre V: Origines de la pollution métallique en milieu urbain et transfert des métaux traces en réseau d'assainissement unitaire



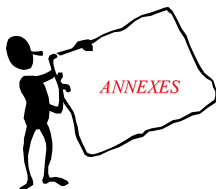
Conclusion générale et perspectives



Liste des Tableaux



Liste des Figures



Liste des Annexes



Publications

CHAPITRE II

RETOMBÉES ATMOSPHÉRIQUES DE MÉTAUX TRACES ET D'IONS MAJEURS EN MILIEU URBAIN

Ce chapitre présente les résultats concernant les concentrations et les flux de métaux traces et d'ions majeurs ainsi que la granulométrie des particules en suspension contenues dans les retombées atmosphériques sèches, humides et totales. Les modes de déposition des composés métalliques et ioniques sont étudiés ainsi que les facteurs intervenant dans la variabilité des flux (influence notamment des conditions météorologiques). Les caractéristiques physico-chimiques des retombées atmosphériques permettent ainsi d'émettre des hypothèses sur des sources d'émissions métalliques urbaines.



L'atmosphère : premier maillon du cheminement de l'eau (Gainesville, Etats-Unis)

II.1 – IMPORTANCE ENVIRONNEMENTALE

L'atmosphère est un compartiment essentiel du cheminement de l'eau. Il constitue un récepteur géochimique et un milieu de transport préférentiel pour de nombreux éléments traces, faisant par ailleurs partie intégrante du cycle bio-géochimique des métaux (Galloway *et al.*, 1982). La présence des divers éléments dans l'atmosphère (aérosols, métaux traces, anions, cations, micro-organismes) résultent de processus naturels (remise en suspension de particules par le vent, émissions foliaires, activité volcanique, aérosols marins, ...) et anthropiques (industries diverses, trafic automobile, usines d'incinération, chauffage domestique, ...). La majeure partie des polluants émis par ces sources, notamment les métaux traces, est transportée par les aérosols qui sont leur vecteur privilégié (Koutrakis, 1984). En milieu urbain, l'intérêt de l'étude physico-chimique des retombées atmosphériques est particulièrement grand car les sources de pollution locales fixes et diffuses jouent sans doute un rôle prépondérant dans les apports de métaux traces à l'atmosphère (Person *et al.*, 1993).

Suite aux travaux de Withby (1977), les aérosols se répartissent en trois domaines principaux (Figure II.1) :

- ✓ Les particules ayant une dimension inférieure à 0,1 μm . Elles constituent 90 % de la totalité de l'aérosol atmosphérique ; ce sont des noyaux de condensation aussi appelés noyaux d'Aitken. Ces aérosols ont une vélocité brownienne élevée et sont éliminés par impaction (Renoux, 1990).
- ✓ Le domaine de 0,1 à 2 μm correspond aux particules formées lors de processus physiques ou chimiques par conversion d'un gaz en aérosol. Ce domaine inclut les vapeurs métalliques issues de sources chaudes qui donnent naissance, par condensation ultérieure, à des particules solides. Leur vitesse de sédimentation augmente avec la taille (Junge, 1979).
- ✓ Les particules supérieures à 2 μm sont issues de processus de formation mécanique tels que le pétillage océanique ou l'érosion éolienne (Elichegaray, 1980).

Dans le cas des particules émises en milieu urbain, le mode d'accumulation (second groupe défini ci-dessus) prédomine avec des forts taux de composés organiques, d'espèces insolubles inorganiques (sulfates, nitrates, ammonium) et de métaux traces (Bidleman, 1988). Par ailleurs, Giusti *et al.* (1993) ont trouvé que les sources anthropiques produisaient essentiellement des particules fines (inférieures à 1 μm) chargées en métaux lourds (cadmium, cuivre, plomb et zinc). D'ailleurs, ce sont les particules de faible diamètre moyen (< à environ 3 μm) qui sont majoritaires dans le centre de Paris (Juguet *et al.*, 1984).

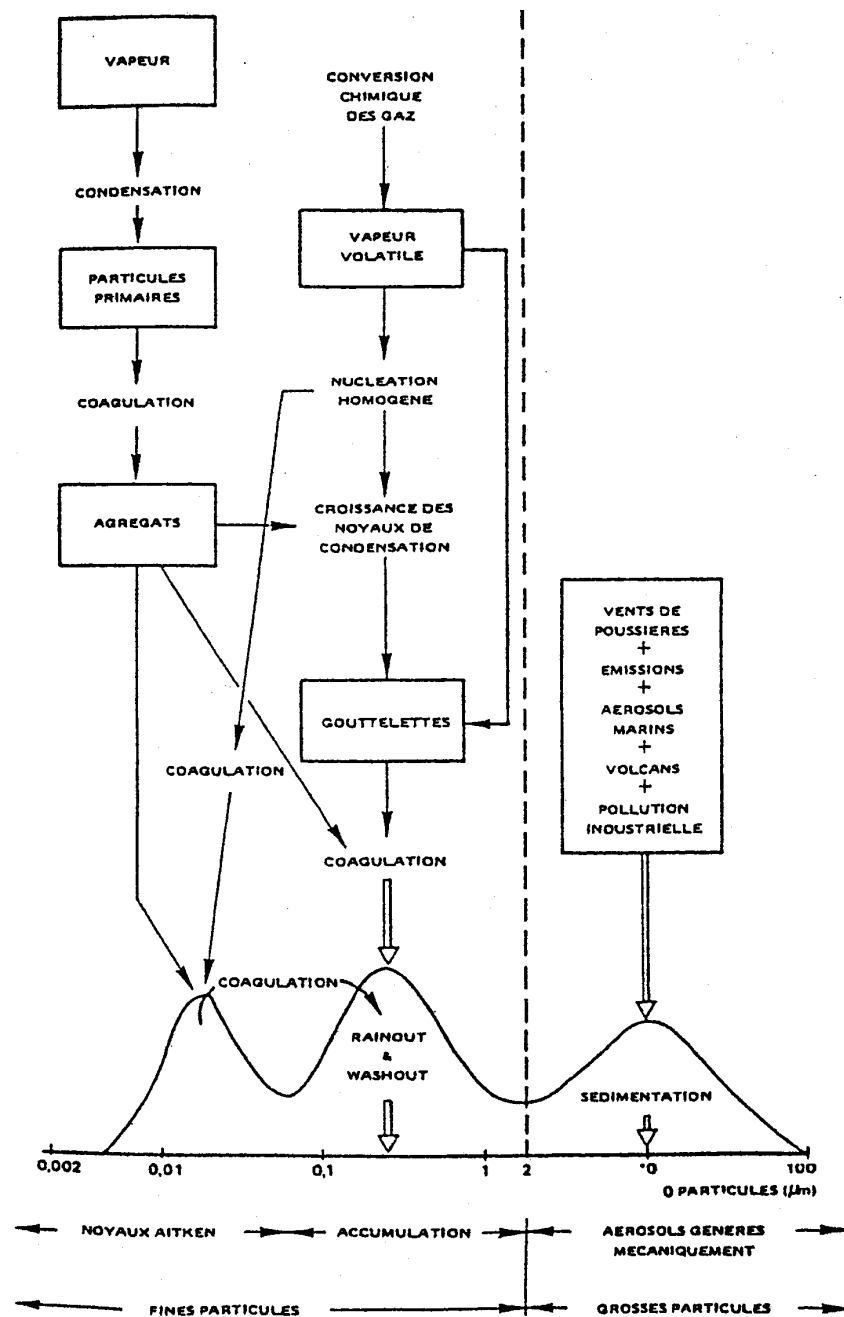


Figure II.1 : Distribution granulométrique des aérosols selon Whitby (1977)

La durée du séjour atmosphérique des aérosols varie en fonction de plusieurs paramètres dont les conditions météorologiques (vent, température, humidité), la nature des particules (matrice minérale ou organique) et surtout leur granulométrie (Junge, 1979). D'après Renoux (1990), dans la troposphère (0 à 11 km d'altitude), le temps de séjour le plus long (environ 10 jours) correspond à des aérosols de 0,1 µm. Par contre les particules les plus grosses (> 10 µm) et l'aérosol ultra-fin (10^{-4} à 10^{-3} µm) possèdent les temps de séjour les plus courts (quelques minutes à quelques heures) : leur cause principale de disparition est respectivement la diffusion thermique et le dépôt sec. Dans la stratosphère (11 à 53 km d'altitude), la durée de vie d'un aérosol peut atteindre plusieurs années.

Dans l'atmosphère, il y a donc une véritable dichotomie physique entre les particules fines ($< 2 \mu\text{m}$) et les plus grosses ($> 2 \mu\text{m}$) qui évoluent de façon tout à fait indépendante et disparaissent par des mécanismes séparés. Les particules les plus fines sont éliminées par des processus de diffusion, par la pluie et par le lessivage ("rain - out" et "wash - out"), tandis que le dépôt sec est le mode préférentiel des plus grosses (Renoux, 1990 ; Vukmirovic *et al.*, 1997). Ces modes d'élimination des particules de l'atmosphère permettent de définir deux processus de dépôt atmosphérique : les retombées sèches et les retombées humides. La nature des sources, les conditions météorologiques et les caractéristiques physiques des métaux traces déterminent ces deux processus (taille de la particule, pression de vapeur, solubilité, température) (Galloway *et al.*, 1982 ; Harrison *et al.*, 1993).

Le **dépôt sec** est nettement influencé par la granulométrie des particules (Bidleman, 1988). Les grosses particules remises en suspension du sol n'atteignent pas le haut de la troposphère. Elles sont inefficacement lessivées par les précipitations et sont donc déposées principalement par le dépôt sec (Galloway *et al.*, 1982). Le dépôt sec fait intervenir des processus physico-chimiques complexes. Il dépend des conditions météorologiques et des émissions anthropiques locales (Zobrist *et al.*, 1993). A l'heure actuelle, peu d'échantillonnage direct de la retombée sèche ont été entrepris (Hewitt et Rashed, 1991 ; Zobrist *et al.*, 1993) du fait de problèmes méthodologiques importants (Migon *et al.*, 1997). La mesure du dépôt sec est essentiellement réalisée indirectement, soit par différence entre le dépôt total et le dépôt humide, soit en multipliant les concentrations atmosphériques particulières par les vitesses de déposition tirées de la littérature (Lovett, 1994 ; Migon *et al.*, 1991 ; Torseth et Semb, 1997 ; Vukmirovic *et al.*, 1997 ; Flament, 1985). Cette dernière pratique induit une incertitude très importante sur la mesure du dépôt sec du fait d'une variabilité importante des mesures de vitesse de chute notamment pour les particules excédant $10 \mu\text{m}$ (Golomb *et al.*, 1997 ; Duce *et al.*, 1982). En plus de la taille des particules, les vitesses de déposition dépendent de la composition des particules, de la nature des milieux récepteurs (herbe, sol, surface imperméable, eau, ...), des conditions atmosphériques (vitesse du vent, turbulence, température), ainsi que de la surface et de la géométrie du réceptacle de collecte (Golomb *et al.*, 1997 ; Granier, 1991). D'après Zobrist *et al.* (1993), l'eau étant la surface naturelle majeure, elle apparaît être la plus adéquate pour appréhender ce qui se passe dans l'environnement, même s'il n'existe aucune surface de collecte qui simule idéalement le milieu naturel ou urbain (Granier, 1991). Lors de ce travail, les aérosols se déposant par temps sec ont été piégés sur un film d'eau simulant une surface semblable à un plan d'eau.

Le **dépôt humide** est composé de deux processus distincts d'élimination des aérosols : le "rain-out" et le "wash-out". Le "rain-out" résulte de la capture des particules par les gouttelettes des nuages en cours de formation (Flament, 1985). Les aérosols fins et les gaz, qui peuvent être

transportés haut dans la troposphère, sont ainsi incorporés à la formation des gouttes de pluie (Galloway *et al.*, 1982). Cet effet de filtration de l'air lors du déplacement du nuage a donc une incidence sur l'évolution du niveau de la pollution atmosphérique particulaire (Flament, 1985). Le "wash-out" est le piégeage des aérosols pendant la pluie, entre le nuage et le sol, soit par capture à la suite de chocs, soit par entraînement de l'air déplacé lors de la chute des gouttes (Flament, 1985 ; Golomb *et al.*, 1997). Ce lessivage dépend notamment de la hauteur des nuages et de l'efficacité de la collision (rôle du diamètre des gouttes et des particules). Flament (1985) a trouvé que l'efficacité deviendrait négligeable pour des aérosols de taille inférieure à 2 μm . On remarque donc que ce processus d'élimination des aérosols ne concerne pas la même gamme de taille que le processus de "rain-out". L'échantillonnage du dépôt humide est plus courant que celui du dépôt sec du fait d'une mise en œuvre plus simple. Les études utilisent des collecteurs qui ne prélèvent que lors de la pluie grâce à des systèmes de détection de la pluie (Dannecker *et al.*, 1990 ; Ezcurra *et al.*, 1991 ; Kulshrestha *et al.*, 1996 ; Le Bihan *et al.*, 1993 ; Stedman *et al.*, 1990). Certains systèmes de collecte adaptent une filtration automatique de la pluie lors de son échantillonnage, permettant ainsi de séparer la fraction dissoute et la fraction particulaire. Ce procédé est particulièrement intéressant pour les métaux dissous car les problèmes liés à l'évolution de la répartition dissous / particulaire sont évités.

Le **dépôt total**, somme des deux retombées atmosphériques précédemment décrites, est fréquemment échantillonné en parallèle avec celui du dépôt humide (afin d'estimer le dépôt sec par différence) et couramment effectué du fait de sa simplicité (Dannecker *et al.*, 1990 ; Kulshrestha *et al.*, 1996 ; Le Bihan *et al.*, 1993 ; Stedman *et al.*, 1990).

Pour affiner l'analyse des processus gouvernant la déposition des différents polluants atmosphériques (métaux traces, ions majeurs, hydrocarbures, ...), la mesure des trois types de retombées atmosphériques en parallèle paraît essentielle. La mesure distincte des retombées sèche et humide est nécessaire pour évaluer le mode de déposition préférentiel des polluants, l'un des deux pouvant dominer (Golomb *et al.*, 1997).

II.2 – COMPARAISON ENTRE LES METHODES D'ECHANTILLONNAGE DES RETOMBEES ATMOSPHERIQUES A PARIS

Sur le Bassin Versant Urbain Expérimental du Marais à Paris, les retombées sèches, humides et totales ont été récoltées du 21 Mai 1996 au 22 Octobre 1997. Les deux premières ont été prélevées à l'aide d'un préleveur particulier nommé "ARS 1 000", alors que la dernière a été échantillonnée avec un pluviomètre à augets basculeurs classique (Cf. Chapitre I). Ces deux types de préleveur ayant des géométries et des natures de matériau différentes, la comparaison des données de flux métalliques totaux mesurées par ces deux méthodes était intéressante (Figure II.2 ; Annexe II.1). La fréquence d'échantillonnage étant mensuelle pour le pluviomètre, et hebdomadaire à bi-hebdomadaire pour l'ARS 1 000, seulement 7 périodes de prélèvements voisines ont permis la comparaison entre ces deux méthodes de prélèvement (Tableau II.1). Pour le pluviomètre, les flux totaux ont été calculés en multipliant les concentrations métalliques totales par la hauteur d'eau, le tout divisé par la durée d'échantillonnage. Pour l'ARS 1 000, les flux métalliques totaux ont été calculés en faisant la somme des quantités métalliques dissoutes et particulières apportées par les deux dépôts durant la période considérée c'est-à-dire sur plusieurs échantillons successifs, et en ramenant cette somme à la surface de collecte et à la durée de prélèvement.

Tableau II.1 : Périodes et hauteurs de pluie des prélèvements utilisés pour la comparaison des deux préleveurs de retombées atmosphériques

Préleveur "ARS 1 000"		Pluviomètre	
Période	H (mm)	Période	H (mm)
19/06/96 – 08/07/96	31,3	21/06/96 – 08/07/96	36,2
08/07/96 – 19/08/96	42,1	08/07/96 – 21/08/96	50,4
19/08/96 – 04/09/96	22,5	21/08/96 – 05/09/96	21,6
04/09/96 – 25/09/96	27,2	05/09/96 – 30/09/96	32,2
25/09/96 – 29/10/96	25,8	30/09/96 – 24/10/96	30,7
29/10/96 – 19/11/96	30,8	24/10/96 – 21/11/96	51,6
19/11/96 – 09/12/96	48,4	21/11/96 – 12/12/96	43,0

D'après ce Tableau II.1, l'évaporation apparaît plus importante dans l'ARS 1 000 (voir Figure I.7, paragraphe I.1.2.1 du Chapitre I). Les systèmes de collecte diffèrent au niveau de leur géométrie, mais aussi au niveau de la conservation de l'échantillon. L'eau de pluie récoltée par le pluviomètre est conservée dans un bidon clos sans contact avec l'air ce qui limite ainsi l'évaporation.

Comme l'on s'y attendait, les résultats de la Figure II.2 montrent que, mis à part le cas du cadmium, les flux métalliques totaux mesurés à l'aide du pluviomètre sont plus forts que ceux obtenus avec l'ARS 1 000. Cette différence de flux provient sans doute d'une contamination de la part des constituants du pluviomètre. En effet, les augets basculeurs sont en métal et la surface

collectrice est peinte. Durant les précipitations qui ont un caractère acide (pH moyen de 4,7 ; n = 29), du cuivre, du plomb et du zinc peuvent être solubilisés à partir de ces différentes pièces. Le pluviomètre (dans cette configuration) ne peut donc servir d'outil de prélèvement des retombées atmosphériques totales. Les flux métalliques totaux obtenus à l'aide de ce préleveur n'ont donc pas été pris en considération dans la suite de ce travail. Les résultats concernant les concentrations métalliques totales, ainsi que les flux métalliques totaux, résultent donc de la somme des concentrations et des flux mesurés séparément par temps sec et par temps de pluie.

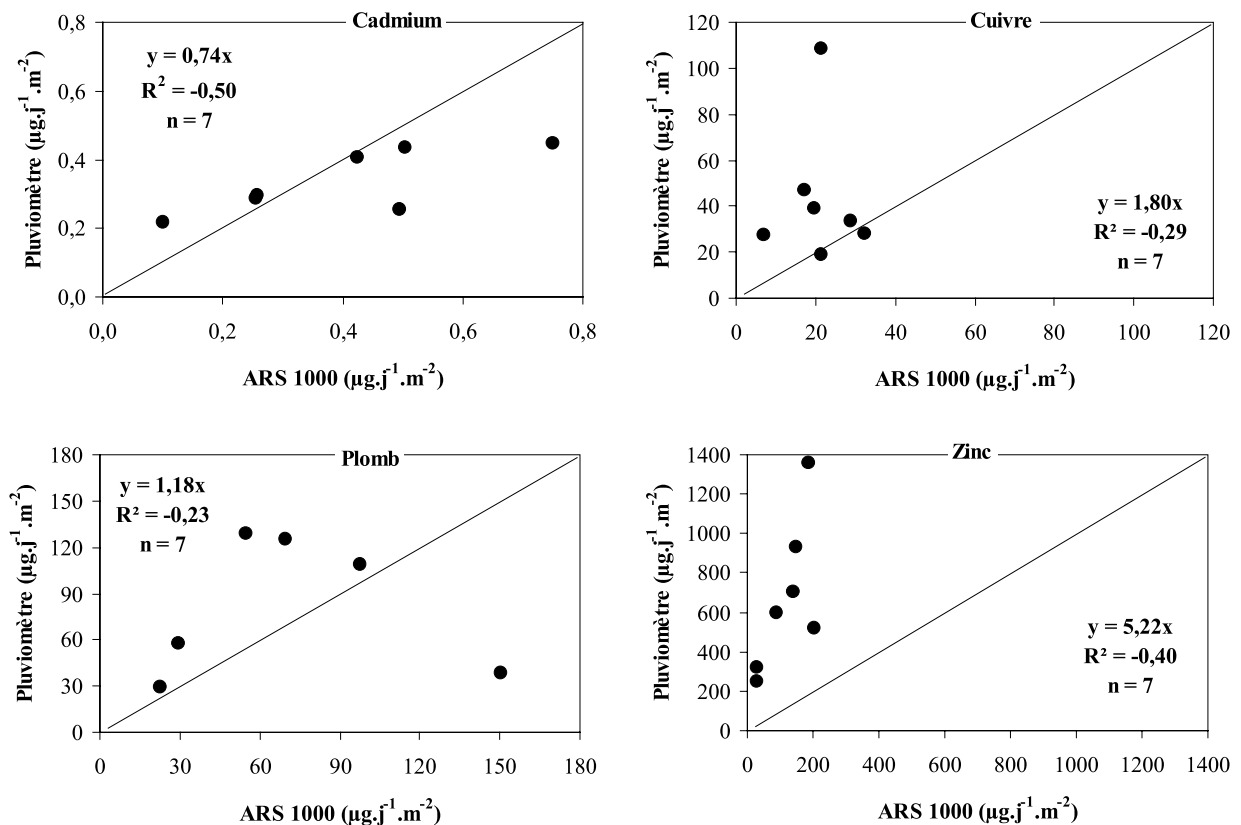


Figure II.2 : Flux totaux de cadmium, de cuivre, de plomb et de zinc mesurés à l'aide du pluviomètre et de l'ARS 1 000 (les équations des droites de régression linéaire et le coefficient de détermination sont mentionnés sur chaque graphique)

D'autre part, la méthode de prélèvement ayant une influence significative sur la chimie de l'eau de pluie récoltée (Stedman *et al.*, 1990), la comparaison des deux préleveurs (ARS 1 000 et pluviomètre) sur les concentrations en ions majeurs mesurées auraient également été intéressante. Malheureusement, du fait du volume d'échantillon trop faible dans certains cas, le nombre d'échantillon n'a pas été suffisant pour réaliser une comparaison sérieuse. Par contre, le pH peut être un autre outil de comparaison des échantillons atmosphériques. Les pH moyens des échantillons de retombées totales (pH = 5,8 ; n = 19) sont plus élevés que ceux des eaux de pluie stricte (pH = 4,7 ; n = 29). Cette différence indique une neutralisation de l'acidité de la pluie par les dépôts secs et donc une modification de la composition chimique de celle-ci.

Le prélèvement mensuel d'échantillons atmosphériques totaux n'apparaît pas être une bonne stratégie pour la compréhension de la variabilité et des mécanismes de dépôts atmosphériques. Des modifications physico-chimiques importantes de l'échantillon (modification du rapport dissous / particulaire, neutralisation de l'acidité ...) sont en effet susceptibles d'induire des erreurs dans l'interprétation des résultats. Les mesures de métaux traces et de concentrations ioniques obtenues à l'aide du pluviomètre n'ont donc pas été considérées dans ce travail, les diverses interprétations s'appuieront uniquement sur les mesures issues des prélèvements séparés de retombées sèches et humides.

II.3 – CONCENTRATIONS ET TENEURS METALLIQUES DANS LES RETOMBÉES ATMOSPHERIQUES SECHES ET HUMIDES

En milieu urbain, et en particulier en région parisienne, les teneurs et les concentrations métalliques dans les dépôts secs et humides ont été moins souvent mesurées (Grange et Deutsch, 1986 ; Granier, 1991) que celles des aérosols (Alary et Donati, 1990 ; Grimaldi *et al.*, 1993 ; Juguet *et al.*, 1984 ; Olier *et al.*, 1990 ; Person *et al.*, 1993). Néanmoins, afin de mieux comprendre le transport des métaux et leur évolution au sein de la ville, la mesure des concentrations métalliques dans les eaux de pluie et des teneurs métalliques dans les particules sédimentant par temps sec est nécessaire. Ainsi, une telle évaluation permettra d'estimer la contribution du compartiment atmosphérique à la pollution des eaux urbaines, l'atmosphère étant reconnu comme une des sources importantes de la pollution des eaux de ruissellement (Malmquist, 1978 ; Black, 1980 ; Halverson *et al.*, 1984).

En région parisienne, 4 sites ont été choisis pour caractériser en continu (pendant des périodes variant de 2 à 16 mois entre 1994 et 1997) les métaux traces contenus dans les dépôts atmosphériques secs, humides et totaux (Cf. Chapitre I). Ces sites, localisés d'ouest en est, sont :

- ⇒ Chatou, à environ 10 km à l'ouest de Paris (1994) ;
- ⇒ Créteil, à 5 km au sud-est de Paris (1994-95) ;
- ⇒ Paris intra-muros, dans le 4^{ème} arrondissement (1996-97) ;
- ⇒ et Fontainebleau, à 48 km au sud-est de Paris (1996-97).

Les résultats obtenus sur ces sites sont rassemblées dans l'article "**Heavy metals concentrations in dry and wet atmospheric deposits in Paris district : comparison with urban runoff**" accepté pour publication dans "**The Science of the Total Environment**", placé à la fin du

paragraphe II.3. Les principales conclusions et les compléments de résultats sont décrits dans les paragraphes suivants.

II.3.1 – Concentrations métalliques dans les eaux de pluie en région parisienne

Bien que les périodes d'échantillonnage soient différentes et ne permettent donc pas une comparaison précise entre les 4 sites de mesure, il apparaît une homogénéité dans les concentrations métalliques totales mesurées dans les eaux de pluie en région parisienne (Annexe II.2). Par ailleurs, pour chaque site, un classement des métaux apparaît en considérant leur concentration totale, à savoir $[Cd]_{tot} < [Cu]_{tot} < [Pb]_{tot} < [Zn]_{tot}$ (le cas particulier de Fontainebleau où des concentrations très fortes de Cd ont été observées n'a pu encore être expliqué). En plus d'une variabilité marquée d'une période à une autre (quel que soit le site considéré), les métaux traces dans les eaux de pluie sont majoritairement sous forme dissoute (60 à 100 %) en relation avec une acidité forte (pH médian = 4,5) et une faible concentration en matières en suspension ($[MES]_{médiane} = 0,2 \text{ mg.l}^{-1}$) des pluies à Paris (Annexe II.3). La comparaison avec les données de la littérature (Galloway *et al.*, 1982 ; Dannecker *et al.*, 1990 ; Grange et Deutsch, 1986 ; Granier, 1991 ; Van Daalen, 1991) montre que les pluies de la région parisienne sont moins contaminées que d'autres sites urbains, en particulier pour le cadmium et le cuivre (Garnaud *et al.*, 1999). Par contre, ces dernières présentent des concentrations métalliques totales nettement plus fortes que des pluies collectées dans des sites ruraux ou littoraux (Migon *et al.*, 1993 ; Guieu, 1991 ; Le Bihan *et al.*, 1993 ; Lindberg et Turner, 1988 ; Church *et al.*, 1984) (Garnaud *et al.*, 1999). Le cas du cadmium, émis essentiellement en milieu urbain, illustre bien cette différence : Blanc *et al.* (1999) ont récemment mesuré des concentrations totales de Cd de l'ordre de 40 ng.l^{-1} ($n = 2$) dans les pluies du bassin du Lot, ce qui correspond à des concentrations 2,5 fois moins fortes que dans les eaux de pluie à Paris (médiane = 100 ng.l^{-1} pour $n = 28$).

II.3.2. – Teneurs métalliques des particules contenues dans les retombées sèches et humides à Paris

Bien que les métaux soient essentiellement sous forme dissoute dans la pluie (Gatz et Chu, 1986 ; Migon *et al.*, 1991 ; Chester *et al.*, 1990 ; Migon *et al.*, 1997), la mesure des teneurs sur les particules lessivées par la pluie est importante afin de pouvoir réaliser une comparaison avec celles qui se déposent par temps sec et qui sont en suspension dans l'air (les données de métaux traces sur ces dernières sont d'ailleurs rares), et avec les autres particules présentes en milieu urbain. L'analyse

directe des teneurs métalliques particulières dans l'eau de pluie est difficile par spectrophotométrie d'absorption atomique du fait de la très faible charge en matières en suspension. Cette dernière est donc faite indirectement : la différence entre la masse de métal total et de métal dissous, que l'on assimile au métal particulaire est rapportée à la concentration en matières en suspension, quand celle-ci a pu être mesurée avec suffisamment de précision. Les teneurs métalliques particulières mesurées à Paris dans les retombées sèches et humides ne sont pas significativement différentes (Tableau II.2, Annexe II.4). Les teneurs de cuivre et de zinc sont plus fortes que celles évaluées auparavant sur des aérosols routiers prélevés dans un tunnel du boulevard périphérique de Paris (Lebreton et Thévenot, 1992). Par comparaison avec les résultats de Grousset *et al.* (1994) sur le plomb, les aérosols urbains sont nettement plus enrichis que ceux collectés en milieu rural indiquant des émissions urbaines massives de plomb. Sauf pour le cadmium qui s'y trouve 2 à 10 fois plus concentré, les teneurs métalliques des cendres volantes d'usines d'incinération d'ordures ménagères (UIOM) (Tableau II.2) sont du même ordre de grandeur que les particules atmosphériques. Les UIOM sont reconnues comme étant une des principales sources d'émission de métaux lourds dans l'atmosphère en milieu urbain (Fahrni, 1991 ; Pacyna, 1984). Or la région parisienne comporte 3 usines d'incinération majeures (Ivry-sur-Seine, Issy-les-Moulineaux et Saint-Ouen), une quatrième usine étant en projet de construction à Vitry-sur-Seine. Ces 3 sites incinèrent 2,4 millions de tonnes de déchets par an (Syctom, 1996). L'évaluation de la contribution de ces usines aux teneurs métalliques particulières mesurées sur la région parisienne est délicate bien que leur rôle doit être notoire malgré le traitement chimique de leurs fumées. Les données sur les émissions métalliques fournies par les exploitants sont rares ; par exemple, pour 1 tonne de déchets incinérée, une usine rejette dans l'atmosphère 0,95 g de cadmium et de mercure (Syctom, 1996).

Tableau II.2 : Teneurs métalliques de différentes particules atmosphériques prélevées en milieu urbain (exprimées en $mg \cdot kg^{-1} m.s.$; pour ce travail, valeurs du premier et du dernier décile)

Type	Lieu	Cd	Cu	Pb	Zn	Référence
Dépôt sec	Paris	11 – 67	800 – 2 900	2 500 – 14 400	3 300 – 24 800	Garnaud <i>et al.</i> (1999)
Dépôt humide	Paris	10 – 100	200 – 9 300	1 100 – 17 000	300 – 16 600	Garnaud <i>et al.</i> (1999)
Aérosols	Paris	27	435	4 800	2 330	Lebreton et Thévenot (1992)
Aérosols	Alpes	–	–	25 – 590	–	Grousset <i>et al.</i> (1994)
Cendres UIOM	Angleterre	500	–	10 000	–	Wadge <i>et al.</i> (1986)
	Japon	243	3 615	5 220	3 150	Tateda <i>et al.</i> (1997)
	Allemagne	493	1 063	5 836	17 220	Wunsch <i>et al.</i> (1996)

UIOM = Usine d'Incinération d'Ordures Ménagères

II.3.3 – Evolution temporelle des teneurs métalliques dans les retombées sèches à Paris

Les prélèvements de la retombée atmosphérique sèche ont été réalisés en continu du 29 Mai 1996 au 22 Octobre 1997 (pas de temps d'une semaine à trois semaines) à Paris permettant ainsi un suivi de l'évolution temporelle des teneurs métalliques dans les particules se déposant par temps sec. Les résultats obtenus pour le cadmium, le cuivre, le plomb et le zinc montrent des évolutions similaires au cours du temps avec une variabilité importante (Figure II.3). En effet, les rapports entre les valeurs maximales et minimales sont de 20, 18, 23 et 31 pour le Cd, le Cu, le Pb et le Zn respectivement. Comme pour les concentrations métalliques dans les eaux de pluie, le classement suivant des 4 métaux traces peut être fait en fonction des teneurs : $Cd < Cu < Pb < Zn$. L'évolution temporelle des teneurs des 4 métaux traces sont très similaires ce qui se traduit par des coefficients de corrélation significatifs de 0,50 à 0,85 (Figure II.4). Ces corrélations fortes entre les éléments traces montrent que les sources de particules se déposant par temps sec sont en partie communes sur le site de Paris. Mais, il est difficile sur ce site du quartier du Marais à Paris de déterminer avec certitude une source identique produisant à la fois les quatre métaux traces, avec des taux d'émissions relativement constant puisque les corrélations sont stables au cours du temps. Il s'agit probablement d'une combinaison de plusieurs sources urbaines telles que le trafic automobile, les usines d'incinération d'ordures ménagères, le chauffage domestique ou encore l'érosion du matériel urbain et la remise en suspension des dépôts par le vent (toits, chaussées ...).

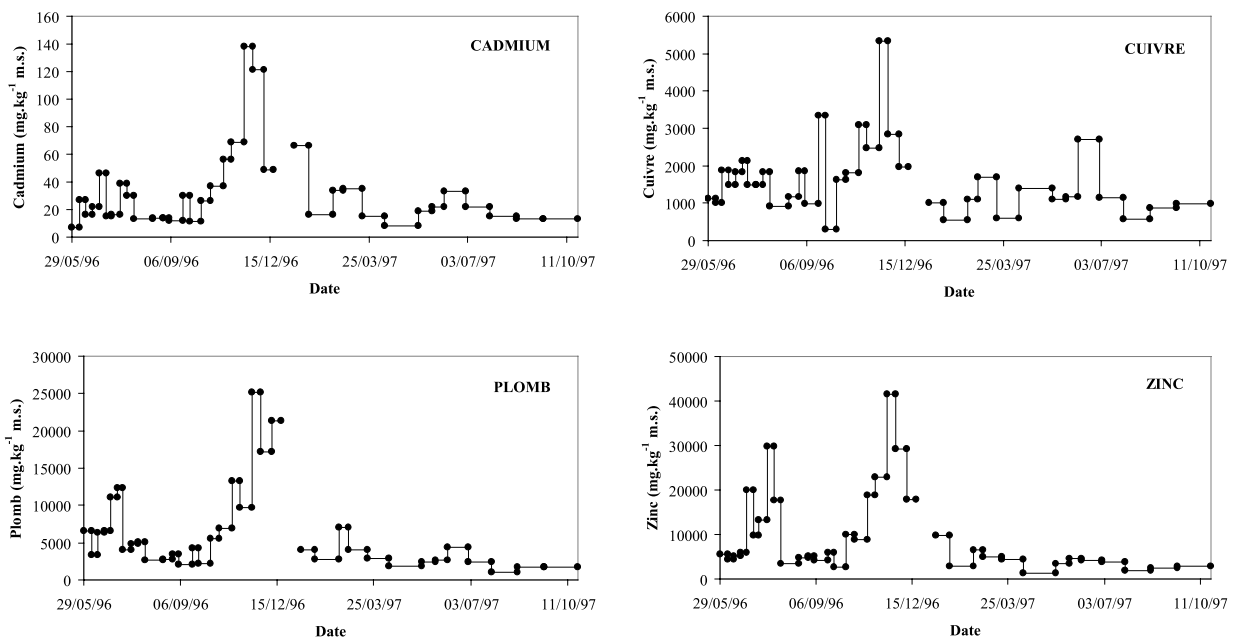


Figure II.3 : Evolution des teneurs métalliques ($mg.kg^{-1} m.s.$) des particules se déposant par temps sec à Paris du 29/05/96 au 22/10/97

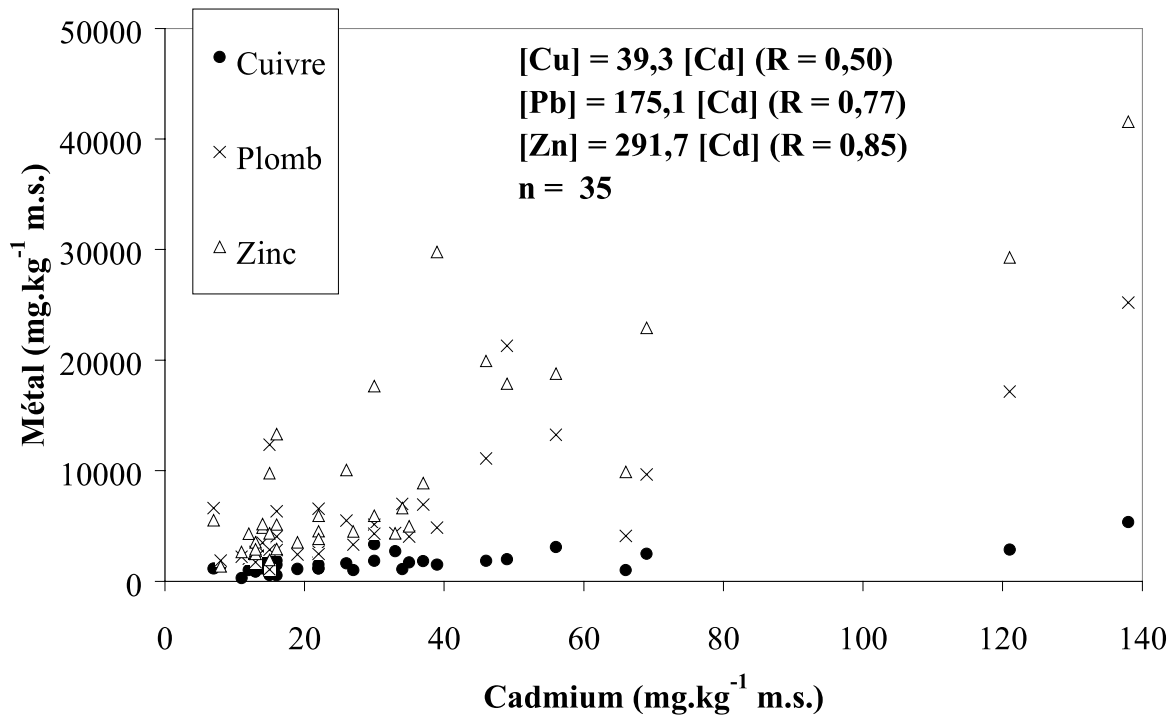


Figure II.4 : Relations entre les teneurs du cuivre, du plomb et du zinc et celles du cadmium dans les retombées atmosphériques sèches

Durant les 17 mois de mesure, certaines périodes de prélèvement se distinguent par des pics de teneurs métalliques (pour les quatre métaux traces). Les "pics de pollution" ont été définis comme les périodes pendant lesquelles les teneurs métalliques étaient supérieures ou égales à la moyenne de l'ensemble des teneurs mesurées sur la période entière de suivi. Ainsi, pour le cadmium, 14 périodes de prélèvement apparaissent ainsi sur les 36 considérées, 15 pour le cuivre, 12 pour le plomb et le zinc. Afin d'essayer de comprendre les raisons de la présence de tels "pics de pollution", des relations entre les teneurs métalliques mesurées et différents paramètres ont été analysées pour ces six périodes particulières (périodes pendant lesquelles les 4 métaux traces avaient des teneurs supérieures à la moyenne). Les paramètres explicatifs essentiels sont les données météorologiques (vitesse et direction des vents ; température ; hauteur des précipitations durant la période de prélèvement) et également des indices de la qualité de l'air ambiant parisien, indices mesurés par AIRPARIF. En effet, les conditions météorologiques jouent un rôle prépondérant dans l'accumulation et la dispersion des polluants en milieu urbain (Xu *et al.*, 1997 ; Ezcurra *et al.*, 1991 ; Giroux *et al.*, 1997 ; Golomb *et al.*, 1997 ; Harrison et Williams, 1982 ; Hewitt et Rashed, 1991). Le Tableau II.3 rassemble les données météorologiques synthétiques sur toutes les périodes de prélèvement de l'ARS 1 000 du 21/05/96 au 22/10/97 : les directions des vents majoritaires en fonction de leur vitesse, le pourcentage de vents inférieurs à 4 m.s^{-1} pour la période considérée, la hauteur d'eau précipitée cumulée, et l'indice global moyen d'AIRPARIF.

Tableau II.3 : Caractéristiques météorologiques des 37 périodes d'échantillonnage sur le site de Paris du 21/05/96 au 22/10/97 : direction principale des vents supérieurs et inférieurs à 4 m.s⁻¹, hauteur de pluie cumulée sur la période de prélèvement ; indices AIRPARIF

Période		Direction des vents (rose de 36 par 10 degrés)		Freq. vents < 4 m.s ⁻¹	H pluie	Indice AIRPARIF
Début	Fin	< 4 m.s ⁻¹	> 4 m.s ⁻¹	(%)	(mm)	(indice moyen)
21/05/96	29/05/96	24 - 31	24 - 28	48	11,2	4
29/05/96	06/06/96	10 - 20	ns	80	-	5
06/06/96	12/06/96	16 - 19 ; 27 ; 32	ns	81	4,1	6
12/06/96	19/06/96	6	6	62	-	5
19/06/96	26/06/96	0 - 6	ns	74	3,3	4
26/06/96	03/07/96	29 - 32	28 - 31	48	0,9	4
03/07/96	08/07/96	5 - 6 ; 29 - 34	20 - 24	58	27,1	3
08/07/96	17/07/96	28 - 6	31 - 6	68	-	4
17/07/96	24/07/96	6 - 10 ; 14 - 17	6 - 7	69	-	6
24/07/96	31/07/96	6 - 7 ; 31 - 32 ; 34 - 36	30 - 36	77	-	4
31/07/96	19/08/96	4 - 13 ; 21 - 36	30 - 35	75	42,1	4
19/08/96	29/08/96	0 - 6 ; 16 - 18 ; 31 - 36	24	77	20,5	4
29/08/96	04/09/96	4 - 7	6	62	2,0	3
04/09/96	18/09/96	4 - 7	ns	71	-	4
18/09/96	25/09/96	4 - 8 ; 18 - 21 ; 30 - 36	8 - 10	83	27,2	3
25/09/96	07/10/96	17 - 31	22 - 25	66	15,2	4
07/10/96	16/10/96	0 - 6 ; 16 - 19 ; 34 - 36	17	84	2,6	4
16/10/96	29/10/96	13 - 29	22 - 24	71	8,0	4
29/10/96	06/11/96	23 - 33	21 - 33	43	9,9	3
06/11/96	19/11/96	6 - 8	ns	69	20,9	3
19/11/96	28/11/96	27 - 34	19 - 24 ; 31 - 35	44	27,5	4
28/11/96	09/12/96	6 - 8	32	59	15,0	3
09/12/96	19/12/96	6 - 8 ; 16 - 19	ns	89	7,6	3
19/12/96	09/01/97	5 - 7	ns	73	5,8	3
23/01/97	17/02/97	6 - 11 ; 16 - 22	23 - 25	69	23,7	5
17/02/97	27/02/97	ns	22 - 32	28	27,1	4
27/02/97	18/03/97	6 - 9 ; 16 - 20 ; 30 - 33	30 - 34	78	3,4	3
18/03/97	10/04/97	0 - 7 ; 31 - 36	30 - 36	60	-	4
10/04/97	23/04/97	5 - 6	5 - 6	65	-	4
14/05/97	28/05/97	5 - 8	6 - 7	62	38,5	4
28/05/97	09/06/97	6 - 11	7 - 11	52	19,2	5
09/06/97	01/07/97	3 - 7 ; 17 - 33	20 - 33	65	90,3	3
01/07/97	25/07/97	4 - 7 ; 34 - 36	34 - 35	72	24,7	4
25/07/97	21/08/97	1 - 6 ; 30 - 34	29 - 31	84	29,1	5
21/08/97	17/09/97	3 - 4 ; 14 - 18 ; 28 - 35	24 - 25 ; 31 - 33	73	23,8	4
17/09/97	22/10/97	3 - 6 ; 14 - 16	ns	74	58,2	4

nd : non déterminé ; ns = pourcentage non significatif

II.3.3.1 – Influence de la direction et de la vitesse des vents

La région parisienne est située en plaine et bénéficie de façon générale d'un climat océanique pluvieux et venteux. A l'aide des données météorologiques de la station "Tour Saint-Jacques" située dans le quatrième arrondissement de Paris (Météo France), à 900 mètres de notre site de prélèvement

des retombées atmosphériques, des roses des vents ont été reconstituées pour les différentes périodes de prélèvement (Annexe II.5). Les données initiales sont des moyennes horaires : les vitesses des vents sont exprimées en $m.s^{-1}$ et les directions en dizaine de degré. Les vents ont été regroupés en deux classes selon leur vitesse : les vents ayant une vitesse inférieure ou égale à $4 m.s^{-1}$, et ceux de vitesse supérieure. Les vents ont majoritairement été inférieurs à $4 m.s^{-1}$ (environ 70 % du temps), avec une direction NE (6 sur la rose de 36) fréquente (10 %). Mais, la direction des vents sur le site "Saint-Jacques" est très variable tout au long de l'année et se répartit de façon assez homogène sur l'ensemble des directions possibles (Figure II.5).

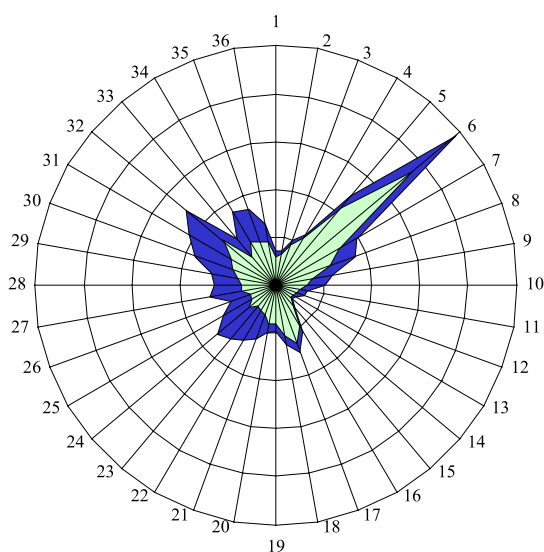


Figure II.5 : Direction selon une rose de 36 et vitesse des vents moyennes horaires à Paris du 21/05/96 au 22/10/97 d'après les données de Météo France de la Tour Saint-Jacques (Paris, 4^{ème} arrondissement) ; la surface gris clair correspond à la fréquence des vents ayant une vitesse inférieure ou égale à $4 m.s^{-1}$ et la surface gris foncée à la fréquence des vents totaux

Les vents les plus forts proviennent majoritairement de l'ouest (210 à 350°). Cette diversité de direction et de vitesse des vents ne permet pas, sur une longue période, de déterminer un lien précis entre l'origine des masses d'air et la pollution métallique particulière mesurée à Paris. Par contre, afin d'expliquer plus précisément les périodes présentant les plus fortes teneurs métalliques (périodes grisées dans le Tableau II.3), d'une durée de 7 à 13 jours, les origines des vents dominants ont été retracés sur une carte de la région parisienne (Figure II.6 à Figure II.11). Sur cette même carte ont été notifiées les principales sources d'émissions de métaux traces connues (UIOM, centrale thermique, ...) dont la symbolique est la suivante :

- ✈ Aéroport
- ♣ Usine d'Incineration d'Ordures Ménagères (UIOM)
- ✚ Usine d'Incineration de Déchets Hospitaliers

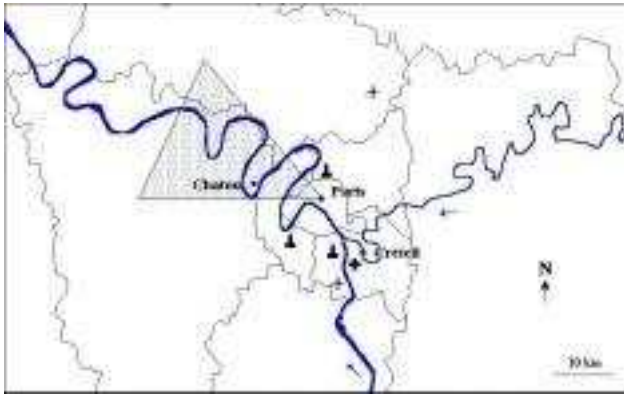


Figure II.6 : Origine des masses d'air sur le site de Paris du 26/06/96 au 03/07/96



Figure II.7 : Origine des masses d'air sur le site de Paris du 29/10/96 au 06/11/96

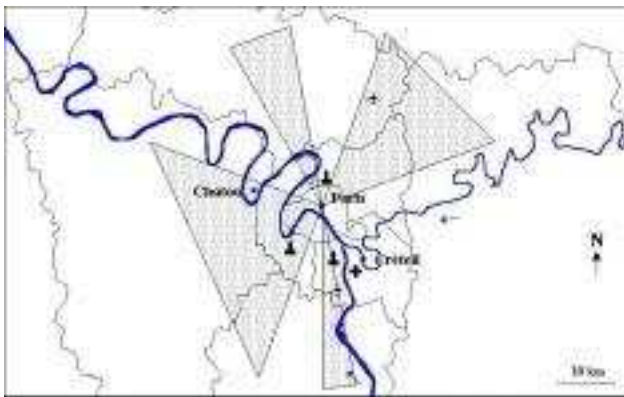


Figure II.8 : Origine des masses d'air sur le site de Paris du 06/11/96 au 19/11/96

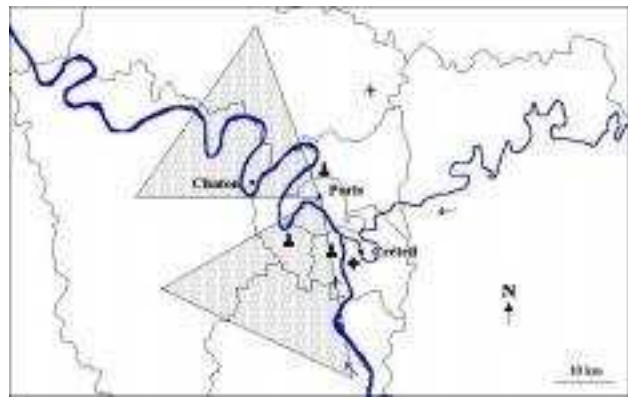


Figure II.9 : Origine des masses d'air sur le site de Paris du 19/11/96 au 28/11/96

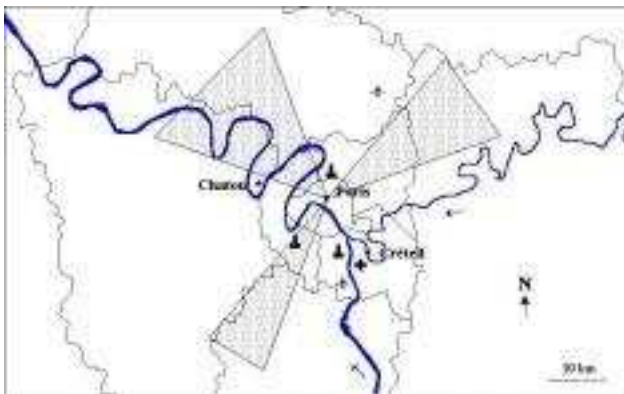


Figure II.10 : Origine des masses d'air sur le site de Paris du 28/11/96 au 09/12/96



Figure II.11 : Origine des masses d'air sur le site de Paris du 09/12/96 au 19/12/96

Mais, il peut exister une source ponctuelle non répertoriée (émissions aléatoires) qui contribue significativement aux émissions pendant une durée déterminée (Ministère de l'Environnement, 1992). Par ailleurs, le réseau autoroutier de la région parisienne est très dense (boulevard périphérique, nombreuses autoroutes et voies rapides) et constitue probablement une source diffuse importante. Seules les sources polluantes de proximité ont été notées car à Paris ce sont celles qui contribuent

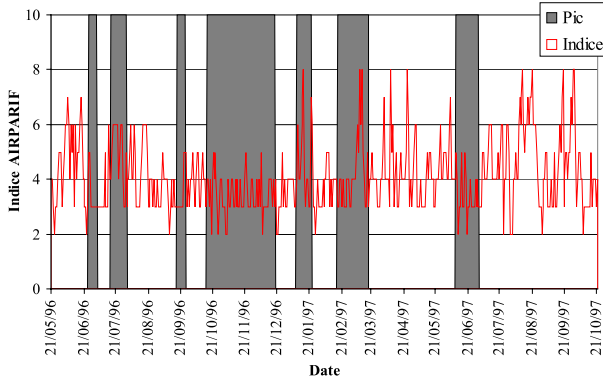
majoritairement aux émissions globales (Person *et al.*, 1993). Il faut toutefois considérer que d'éventuels transports de masses d'air ayant une provenance lointaine, comme le Sahara, peuvent être observés durant certaines périodes (Loÿe-Pilot et Morelli, 1988).

Pour les six périodes de prélèvement particulières du Tableau II.3, les masses d'air proviennent préférentiellement du secteur ouest accompagnées de vents forts (5 cas sur 6). Il n'y a pas de sources d'émissions polluantes connues sous cette direction, mis à part, dans certains cas, l'UIOM d'Issy-les-Moulineaux (au sud-ouest). Deux autres secteurs apparaissent également concernés durant ces périodes : le secteur sud (2 périodes) et le secteur nord-est (3 périodes). Bien que le sud de Paris soit composé des sources d'émissions métalliques majeures, les teneurs fortes observées ne peuvent pas systématiquement leur être attribuées. Ainsi, il apparaît difficile d'expliquer ces périodes de contamination métallique particulières uniquement à l'aide de la direction des vents. Par ailleurs, il existe probablement en région parisienne des sources d'émissions métalliques inconnues d'importance significative.

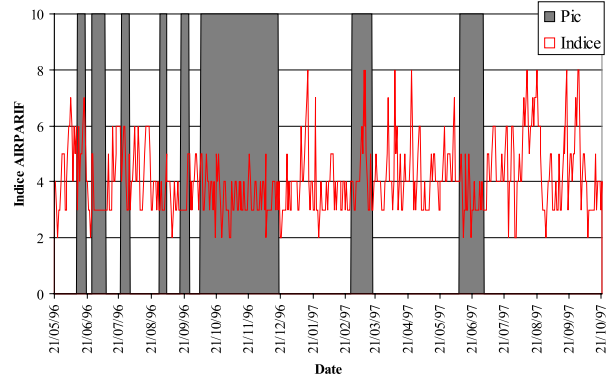
II.3.3.2 – Relation avec l'indice global de pollution atmosphérique

Un indice global de pollution atmosphérique en région parisienne, appelé "indice ATMO" est calculé journalièrement par AIRPARIF. L'indice de qualité de l'air "ATMO" est un chiffre de 1 à 10. Ces indices sont calculés en fonction de la concentration atmosphérique de certains gaz polluants mesurés en continu : le dioxyde de soufre (SO_2), les oxydes d'azote ($\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$), l'ozone (O_3) ainsi que les poussières (PS), polluants pour lesquels des normes européennes existent. Pour chacun de ces polluants un sous-indice est calculé et l'indice global retenu pour la journée est le plus mauvais de ces quatre sous-indices. D'après ces données AIRPARIF, de Mai 1996 à Octobre 1997, l'indice moyen a été de 4 à Paris ce qui est "assez bon" ; cet indice a varié journalièrement entre 2 et 8. Il n'apparaît pas de relation nette entre les pics de teneurs métalliques et les indices AIRPARIF observés sur le site de Paris ; les indices les plus forts, souvent observés lors de périodes ensoleillées sèches longues (présence fréquente de couche d'inversion de température favorisant l'accumulation des polluants) (Injuk *et al.*, 1992 ; Harrison et Williams, 1982), ne correspondent pas aux pics de teneurs métalliques des particules sédimentant par temps sec les plus fortes (Figure II.12).

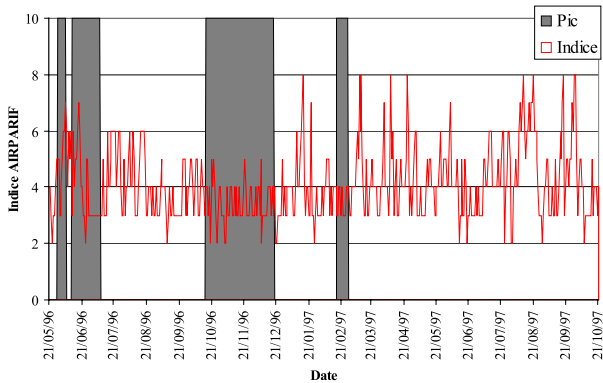
CADMIUM



CUIVRE



PLOMB



ZINC

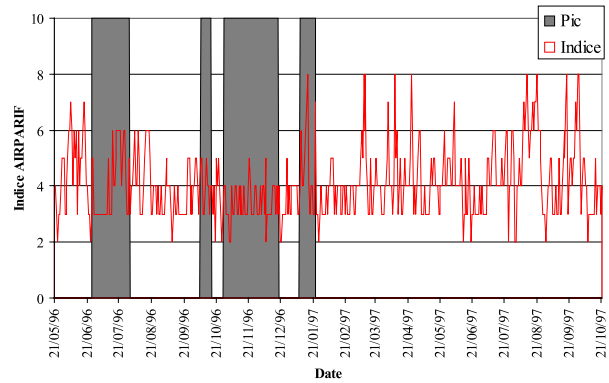


Figure II.12 : Evolution journalière de l'indice global de pollution AIRPARIF du 21/05/96 au 22/10/97 ; les barres grisées correspondent aux périodes durant lesquelles la teneur en cadmium, en cuivre, en plomb et en zinc est supérieure ou égale à la moyenne indiquant un pic de pollution métallique de temps sec

En région parisienne, les concentrations de cadmium, de cuivre, de plomb et de zinc dans les eaux de pluie sont très variables dans le temps, mais assez homogènes dans l'espace. La forme dissoute de ces quatre éléments est majoritaire, en relation avec un pH faible et une concentration en MES faible des eaux météorites. Les concentrations et les teneurs métalliques des quatre métaux traces sont corrélées entre elles, suggérant des sources communes de ces éléments en région parisienne. Le zinc est l'élément métallique majeur, devant le plomb, le cuivre et le cadmium.

A Paris intra-muros, les teneurs de cadmium, de cuivre, de plomb et de zinc dans les particules atmosphériques se déposant par temps sec sont semblables à celles dans les particules entraînées par la pluie et présentent des évolutions temporelles marquées. Les conditions météorologiques très changeantes sur ce site ne permettent pas d'expliquer cette variabilité sur une période de temps longue. La détermination des sources d'émissions métalliques en centre ville, où le trajet des masses d'air est très perturbé apparaît tout de même très délicate. Les sources fixes connues participent à la pollution globale mais de

façon probablement mineure par rapport aux sources diffuses et notamment au trafic automobile.

Les indices globaux "ATMO" d'AIRPARIF, destinés à évaluer la qualité de l'air en région parisienne, n'est pas un indicateur bien corrélé aux pics de pollution métallique atmosphérique particulaire. La mesure régulière d'un paramètre métallique (tel que le plomb) et son intégration dans le calcul de l'indice "ATMO" permettrait peut-être de remédier à ce problème. En effet, la prise en compte d'éléments métalliques dans les problèmes de santé publique (cadmium, plomb) est de plus en plus souhaité.

Science of the Total Environment, en cours de publication

HEAVY METALS CONCENTRATIONS IN DRY
AND WET ATMOSPHERIC DEPOSITS IN PARIS
DISTRICT : COMPARISON WITH URBAN
RUNOFF

Stéphane GARNAUD, Jean-Marie MOUCHEL, Ghassan CHEBBO
and Daniel R. THEVENOT

Cereve, Postal address : Faculté de Sciences et Technologie, Université Paris XII -
Val de Marne, 61 Avenue du Général de Gaulle, 94010 Créteil Cedex, France

ABSTRACT

In urban areas, dry and wet atmospheric deposits are more rarely sampled, than atmospheric particles. Nevertheless, fallout data are needed in order to compare concentrations and fluxes with street deposits and with samples collected during rain periods at roof outlets, gullies or within the sewer system. Such comparisons represent key issues in the understanding of micropollutant transport and evolution in urban areas. Within Paris conurbation, 4 sites have been studied for dry, wet and total atmospheric deposits: Chatou, suburban westward from Paris conurbation, Créteil, suburban site, south-eastward, Fontainebleau at 48 km south-eastward from Paris centre, and “Le Marais” within Paris centre. On each site, samples were continuously collected during 2 to 13 months. Comparison of median values of metal concentrations in various components of atmospheric fallout illustrates the influence of urban emissions: rainwater contamination with trace metals is only slightly larger at Paris centre than at Fontainebleau which illustrates the occurrence of medium range transport of atmospheric contamination. Focusing on an experimental urban catchment equipped with combined sewers, situated inside the “Le Marais” district, within Paris centre, this paper compares metal concentrations of atmospheric deposits to dissolved and particulate ones in runoff from 4 roofs, 3 yards, 6 gullies and at the catchment outlet. This comparison allows a better understanding of metal transport in urban areas and of the evolution of metal distribution between dissolved and particulate fractions.

KEY WORDS

Trace metals, atmospheric deposits, fallout, rain, dissolved/particulate partitioning, urban catchment.

INTRODUCTION

In urban areas, many economic activities (transportation, domestic waste incineration, some industries...) generate the atmospheric emission of mostly sub-micron particles. These very small particles may be transported over very long distances : the so-called remote pollution by urban areas has been studied over lakes or seas where it may figure a major trace metal input to large aquatic ecosystems. Nevertheless significant wet and dry fallout also occurs locally, and atmospheric fluxes onto impervious urban surfaces may significantly contribute to the contamination of urban runoff and play an important role in the urban cycle of metals, and further downstream on the contamination of receiving ecosystems.

Although metal contamination of urban aerosols is widely recognised, only few studies have been devoted to Paris conurbation. Most of them monitored metal concentration in aerosols [Juguet *et al.*, 1984 ; Person *et al.*, 1993] and few of them assessed total fallout [Grange and Deutsch, 1986 ; Granier, 1991].

This paper presents metal concentrations of atmospheric deposits collected at 4 sites inside Paris conurbation, either in the suburb or the centre of the city. Dry and wet deposits have been measured. Because of collection problems, many sampling campaigns have focused on total deposition and wet deposition, dry deposition being computed as the difference [Granier, 1991]. We argue that such an estimate may be poorly significant when the difference is small between total and wet fallout. The sampler we used is specially designed to avoid resuspension of deposited particles, and functions quite similarly to a total deposition sampler. In urban areas, because of street cleaning, dry and wet deposition may have significantly different fates inside

the urban drainage system : it was therefore most important to assess both types of metal contamination with a similar accuracy.

Our major sampling site, in the centre of Paris, is situated within the “ Le Marais ” experimental urban catchment : metal concentrations have been compared in rain, roof, yard and street runoff as well as in the catchment outlet within a combined sewer network [Gromaire-Mertz *et al.*, 1998a].

METHODOLOGY

Sampling

Four sampling sites have been selected to assess the spatial heterogeneity of wet and dry deposition in Paris conurbation (Fig. 1). Chatou and Créteil stations are located in close suburbs, respectively on the west and south-east of Paris city, Fontainebleau is ca. 48 km south-east, under frequent urban emission plumes (Table 1). The last site is located in the centre of Paris, within the “ Le Marais ” experimental urban catchment [Gromaire-Mertz *et al.*, 1998b].

Table 1. Sample collection for (W) wet, (D) dry or (T) total atmospheric deposits in Paris conurbation

Site	Distance		Sample	
	from Paris	location	period	number (type)
Chatou	10 km W	lawn	14 Feb. - 25 Jul. 95	8 (W), 8 (D)
Créteil	5 km SE	roof (5 th level)	10 Nov. 94 - 17 Jan. 95	6 (W), 6 (D)
Paris	centre	roof (5 th level)	21 May 96 - 23 Apr. 97	22 (W), 28 (D), 15 (T)
Fontainebleau	48 km SE	forest clearing	18 Sep. 96 - 21 May 97	23 (W)

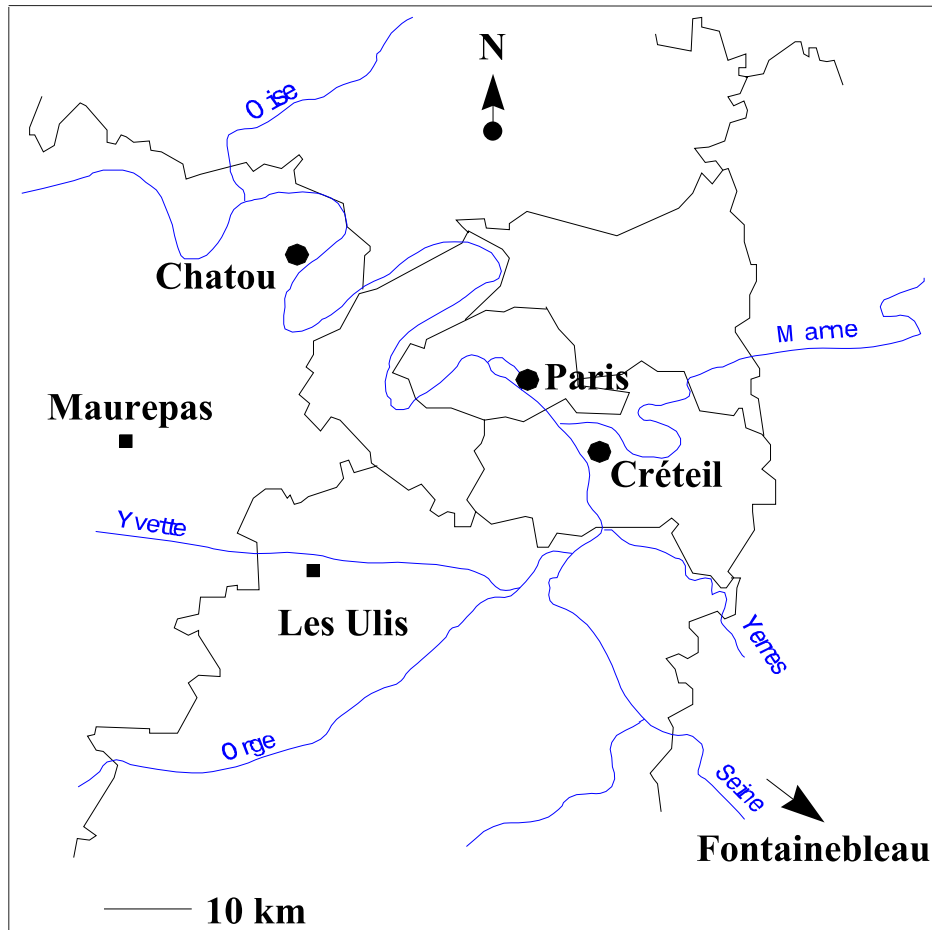


Figure 1. Sampling sites for atmospheric deposits, both during this work (●) and previous one (■) [Grange and Deutsch, 1986]

Dry and wet deposition samples have been separately collected at Chatou, Créteil and Paris (Table 1), using an ARS 1 000 equipment (MTX-Italia SPA, Modane, Italy). Both types of samples were collected in polyethylene cylinders (29 cm inner diameter) covered with a single lid which automatically swaps from one container to the other, according to a rain probe. The container used for dry deposition was partially filled with ca. 1 cm high purity water in order to avoid resuspension of collected particles. Sampling duration for individual samples were adapted depending on the occurrence rainfall events, between 5 and 24 days. Trace metal distribution measured in rain samples after such time may not reflect the initial distribution during the event.

Sampling procedures for urban runoff within the “Le Marais” experimental urban catchment have been previously described

[Gromaire-Mertz *et al.*, 1998a, 1998b] : during individual rain events, bulk samples were collected within 4 gutter pipes (roof runoff), 3 yard drainage (yard runoff), 6 gullies (street runoff) and 1 combined sewer, at the catchment outlet.

Sample treatment procedures

After pH measurement in wet deposits, a 50 ml sub-sample was filtrated through a 0.45 μm porosity membrane. The filtrate was acidified at pH 1 with concentrated high purity nitric acid for dissolved metal determination. A second wet deposition sub-sample (50 ml) was acidified at pH 1 for bulk metal determination. Preliminary experiments have shown that digestion of bulk rain samples or total deposits, with concentrated perchloric and nitric acids, yields similar metal concentrations than pH 1 acidification with nitric acid. The remaining rain water was filtrated through 0.7 μm nominal porosity glass fibre membranes for suspended solid (SS) determination.

Two 20 ml sub-samples of the slurry containing dry deposits were further digested in PTFE beakers with 18 ml 65 % nitric acid and 2 ml 70 % perchloric acid (Merck, Suprapure) at 110°C on a sand bath. After complete evaporation, the remaining solids were dissolved into 30 ml 1 M nitric acid (Merck, Suprapure) for metal determination. Suspended solids were assessed on the remaining dry deposition sub-sample as indicated above.

Both dry and wet ARS 1000 containers were rinsed on site with 1 litre 10 % nitric acid (Merck, Suprapure) to collect metals possibly adsorbed on container walls. Trace metal amounts in rinsing waters were included to provide dry (particulate) or wet (bulk) metal concentrations.

In order to compare separate wet and dry deposition sampling with total deposition sampling, total deposits have been also collected at Paris centre using a rain gauge designed to assess rain depth. Total metal deposits were much larger in the rain gauge samples than in the

ARS 1000, the larger difference being observed for lead and zinc (Table 2). A contamination likely occurred inside the rain gauge where rain water may be shortly in contact with the metallic pieces which enable the measurement of rainfall. Data obtained from this sampler were finally discarded.

At Fontainebleau site, wet deposits were collected weekly by “ Office National des Forêts ” (ONF) using a device similar to the ARS 1000, i.e. the “ Acid Precipitation Sampler ” APS (Ecomesure, Bris sous Forges, France), installed in a forest clearing. The APS wet collector was not rinsed at each sampling period. These samples were shipped monthly to our laboratory and ca. 80 ml sub-samples were acidified at pH 1 with concentrated nitric acid (Merck, Suprapure) for bulk metal determination.

Immediately after each rain event, urban runoff samples were filtrated and separate dissolved and bulk fractions were determined for metals, using procedures described above for wet and dry fallout, respectively, i.e. pH 1 acidification of the dissolved fraction, and digestion with concentrated perchloric and nitric acids of the bulk samples. Preliminary experiments have shown that digestion with concentrated nitric and perchloric acids of bulk samples gives a metal amount close to the one obtained by adding separately determined dissolved and particulate concentrations .

All samples were stored in the dark at 4°C prior analysis. Before use, all containers, including samplers, were soaked for 24 h in 2 % detergent and 24 h in 10 % nitric acid baths. They were thoroughly rinsed with ultrapure water before drying in a laminar flow hood, inside a class 1000 clean room. Blanks were realised on site, by collecting ultrapure water previously poured into the containers and sampled either immediately or after one week storage. Blanks were acidified with 1 % high purity nitric acid and preserved until metal determination.

Metal determination procedures

Cadmium, copper, lead and zinc were determined by Atomic Absorption Spectroscopy either in air-acetylene flames or in electrothermic graphite furnaces depending on the metal concentration, sometimes with addition of a matrix modifier.

Particulate metal determination was validated using 3 certified samples : NIST 1648 and BCR 144 R and 146 R following the procedure described above for dry deposits. Except for cadmium in BCR 144 R sample, which levels are very low, i.e. $1.5 \text{ mg.kg}^{-1} \text{ d.w.}$, deviations between measured and certified values were lower than 10 %. Standard deviations obtained on replicates of particulate standard were in the 2 to 9 % range for all metals. Replicates between dry deposits samples could be much worse sometimes reaching a 50 % difference (average difference was 10 %). We suggest that the dispersion was related to a poor homogenisation of samples due to the presence of adhesive material, like soot, in the samples.

Dissolved metal determinations were also validated using 3 certified samples : NIST 1643c, SPS-WW1 and SPS-SW2. These samples were systematically used to control the validity of all calibration curves. Except for copper in SPS-SW2 sample, deviations between measured and certified values are lower than 5 %.

RESULTS AND DISCUSSION

Validation of atmospheric fallout sampling procedures

Concentrations measured in blanks collected either immediately or after one week storage in closed atmospheric deposit collectors were lower than 0.01, 0.12 and $0.20 \mu\text{g.l}^{-1}$ (detection limits) for cadmium, copper and lead respectively. Blanks for zinc were measurable (0.25 to $0.30 \mu\text{g.l}^{-1}$), but these values could be considered as negligible compared to the high amounts of zinc measured in dry and wet deposition samples.

Trace metals in the acidified water used for rinsing the containers could contain significant amounts of the dry and wet deposition : lower - upper decile range reach 0 to 12 % of particulate Cd, 7 to 30 % of Cu, 14 to 33 % of Pb, and 2 to 9 % of Zn for 29 dry deposits samples ; 0 % of bulk Cd, 0 to 62 % of Cu, 15 to 66 % of Pb and 0 to 14 % of Zn for 22 wet deposits samples. The amounts of recovered metals during this rinsing procedure were higher in samples with higher SS contents. Thus rinsing the container wall is a most important step inside the overall procedure.

Wet deposits

Bulk metal concentrations in rain

Most successive rain events collected during the 2 to 13 month sampling periods at Chatou, Créteil, Fontainebleau and Paris had usual rain depths (2.0 to 27.2 mm) with a return period lower than 1 year, except one strong event in Paris (August 1996) (return period ca. 2 years). Bulk metal concentrations, i.e. taking into account dissolved and particulate fractions of rain samples, show a large temporal variability as previously observed in other urban areas [Galloway *et al.*, 1982 ; Dannecker *et al.*, 1990 ; Van Daalen, 1991].

Taking into account the strong variability of concentrations inside one single data set, bulk metal concentrations were not significantly different at Chatou and Créteil during 1994-1995 campaigns, and at Paris and Fontainebleau during 1996-1997 (Table 2). As sampling periods were different for Chatou, Créteil and Paris, it is difficult to make a valid comparison between these 3 sites and precisely assess the space heterogeneity of rain contamination within Paris conurbation. However, since sampling periods were almost identical at Paris and Fontainebleau sites, our results show that, except for cadmium, only a weak difference appears between bulk metal concentrations within rain samples collected on both of these sites, although ca. 48 km apart. Within the 4 studied metals copper and lead levels are significantly lower at Fontainebleau. Dominating winds in

this area are eastward with moderate speeds around 2 to 4 m.s⁻¹ (data from Météo-France, 1986-1996). Since wind is a most important factor in the dispersion and transport of atmospheric pollution [Galloway *et al.*, 1982], it is likely that the Fontainebleau station may be under influence of Paris conurbation, as already shown for atmospheric gaseous pollutants [Ulrich and Williot, 1993]. We have no explanation with regards to the higher concentrations of cadmium recorded in rain water at Fontainebleau : further field inquiries are necessary in order to locate a local contamination source or to identify a sampling problem.

Table 2. 95 % percent confidence intervals for the median for ARS 1000 and rain gauge total metal deposition sampling at Paris, i.e. sum of dry and wet fallout, and for wet deposits at Chatou, Créteil, Paris and Fontainebleau (µg.l⁻¹). Since most data distributions were far from normal, we used non parametric estimates for the median value to compute estimates around the median [Tomassone *et al.*, 1993].

	Total deposits (dry and wet)		Wet deposits (rain)			
	Paris (1996-1997)		Chatou (1995)	Créteil (1994)	Paris (1996-1997)	Fontainebleau (1996-1997)
	ARS 1000	Rain gauge	ARS 1000	ARS 1000	ARS 1000	ARS 1000
Cd	0.04 – 0.14	0.14 – 0.27	0.05 - 0.11	0.10 - 0.33	0.05 - 0.15	0.86 – 2.0
Cu	2.1 – 4.0	14.1 – 30.1	1.2 - 3.2	3.4 - 11.1	3.0 - 6.6	1.6 – 2.8
Pb	3.3 – 8.3	22.9 – 73.6	1.9 - 5.4	3.7 - 14.9	5.9 - 17.2	1.9 – 4.9
Zn	11.9 – 26.8	26.4 – 375	9.2 - 64.3	10.8 - 42.7	12.1 - 30.1	3.5 – 56

Comparisons of the mean metal concentration with literature values shows that contamination of rain, within Paris conurbation, is somewhat smaller than in other urban sites, especially for cadmium and copper (Table 3). Data obtained more than 10 years ago inside Paris conurbation, i.e. at Maurepas and Les Ulis, were 3-10 times more contaminated in cadmium [Grange and Deutsch, 1986], while copper, zinc or lead values were slightly lower, the evolution being not really significant. This cadmium level decrease could evidence efforts in better treatment of urban atmospheric emissions, including waste incineration fumes which are considered as a major source of metal in the atmosphere [Fahrni, 1991]. A significant decrease of

cadmium contamination has also been observed in river Seine suspended solids downstream Paris, from 1991 to 1994 [Estèbe, 1996]. In river Seine, every year, the higher cadmium concentrations in suspended solids were always observed during the low flow period (generally from June to September) : they reached $8 \pm 1.5 \text{ mg.kg}^{-1}$ in summer 1991 and decreased down to ca. 3 mg.kg^{-1} during summer 1994.

Table 3. Mean bulk metal concentrations in rain water ($\mu\text{g.l}^{-1}$)

Site	Cd	Cu	Pb	Zn	Reference (year)
Urban sites	0.5 - 19	6.4 - 120	4.1 - 190	6 - 280	[Galloway <i>et al.</i> , 1982]*
Industrial	0.7	34.4	21.1	234.6	[Dannecker <i>et al.</i> , 1990]
Paris conurbation :					[Grange and Deutsch,
Maurepas	0.7	4.5	7.9	21.9	1986]
Les Ulis	1.1	3.8	8.7	51.1	
Paris centre	2.4	–	60	140	[Granier, 1991]
Urban (Netherlands)	0.9	8	20	31	[Van Daalen, 1991]
Chatou	0.09	3.0	13.5	34.1	this work (1995)
Créteil	0.26	7.2	10.5	29.8	(1994)
Paris centre	0.11	6.0	13.7	38.8	(1996-1997)
Fontainebleau	1.7	2.2	2.5	40	(1996-1997)

* range of mean values collected from a literature review (1975-1982).

As previously observed [Owe *et al.*, 1982], we were unable to demonstrate any significant correlation between bulk metal concentrations in rain and the duration of dry weather before the storm event or pH, or rain parameters such as total rainfall depth or duration. Except few rain events with the highest zinc concentrations (larger than $80 \mu\text{g.l}^{-1}$), bulk metal concentrations appear to be correlated (r^2 values reach 0.40, 0.43 and 0.54 for Cd, Cu and Pb vs Zn, respectively) (Fig. 2). Pb/Zn, Cu/Zn and Cd/Zn bulk concentrations ratios reach, in average, 0.36, 0.20 and 0.0055 respectively. These ratios are close to those previously observed in aerosols collected within tunnels of the circular Paris highway for copper and cadmium, namely 0.18 and 0.011, but somewhat smaller than those for lead, i.e. 2.0 [Lebreton and Thévenot, 1992], which may be related to the

extended use of unleaded gasoline in France in May 1989 when these aerosols were collected (Table 5). This similitude suggests a common origin of these metals found either in urban aerosols and in urban rain water.

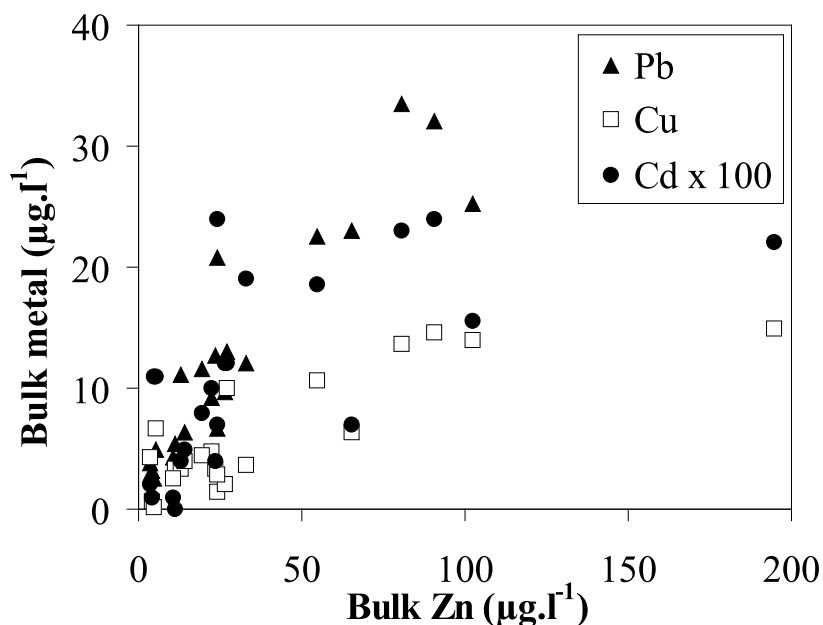


Figure 2. Correlation between bulk metal concentrations in rain at Paris

Dissolved-particulate metal distribution in rain water

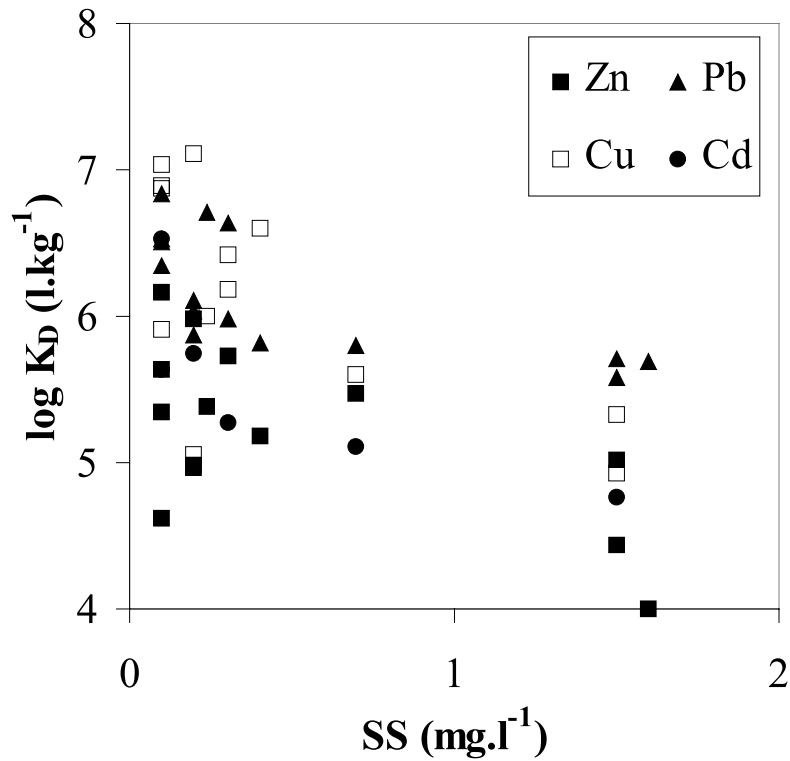
Distribution of metal in dissolved and particulate fractions is an essential factor for the assessment of metal transport by rain and urban runoff [Losno *et al.*, 1993]. Metals were mostly found in the dissolved fraction in Paris wet fallout, although dissolved / total ratio were quite variable (Table 4). Similar results have been observed in most urban [Pattenden *et al.*, 1982] and rural or remote sites [Martin *et al.*, 1989 ; Chester *et al.*, 1994]. This high dissolved metal fraction is related to the lower pH of rain water in urban areas and to lower SS values compared to runoff or river water where most metals are generally bound to particulate matter as well as to rain water samples collected during Sahara dust events (red rains) where pH and SS content simultaneously increase [Guieu, 1991 ; Loÿe-Pilot and Morelli,

1988]. In our data set, at Paris centre station, median values of pH and SS were 4.5 and 0.2 mg.l⁻¹, respectively.

Table 4. Dissolved metal distribution in rain water : lower-upper decile range of dissolved / total metal ration (%)

Site	Cd	Cu	Pb	Zn	Reference
Urban (England)	80	96	93	97	[Pattenden <i>et al.</i> , 1982]
Paris	75 - 100	57 - 100	63 - 90	84 - 100	this work
Rural (France)	98	43	86	–	[Martin <i>et al.</i> , 1989]
Rural (North Sea)	–	19 - 60	62 - 81	53 - 87	[Chester <i>et al.</i> , 1994]

Figure 3 shows that, for all four studied metals, the distribution factors K_D , i.e. the ratio between particulate ($\mu\text{g.kg}^{-1}$) and dissolved metal concentrations ($\mu\text{g.l}^{-1}$), are larger for low SS levels in rain water. The measurement of low SS levels in such small rain volumes is quite delicate and might lead to over-estimated K_D values. Besides such possible experimental artefacts, a possible hypothesis could be, for low SS values, a higher contamination of aerosols. Larger SS values would be due a dilution of highly contaminated, typically urban, aerosols with less contaminated ones.



distribution shows that chemical properties of metals play an important role in their transport mechanism and that urban surfaces modify very significantly their distribution.

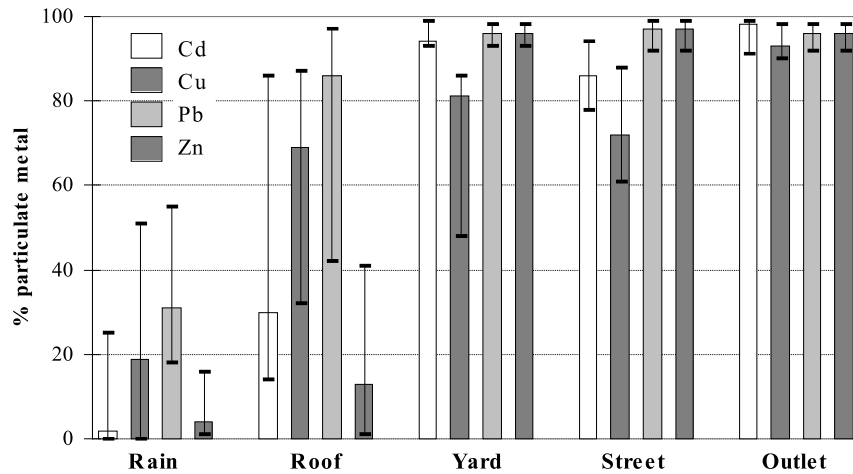


Figure 4. Comparison of particulate metal ration at all sites of the "Le Marais" experimental urban catchment (median values)

Dry deposits

Although mostly dissolved in wet deposits, the particulate fraction of metals present a great importance since it allows a comparison between dry and wet deposits as well as between dry deposits and urban aerosols. Particulate metal concentrations were not significantly different in dry and wet fallout samples collected at Paris centre (Table 5). Copper and zinc levels were somewhat higher than values previously obtained in aerosols collected within Paris circular highway [Lebreton and Thévenot, 1992] : these 2 metals are probably, within Paris centre, issued from urban material corrosion.

Table 5. Particulate metal concentrations in highway aerosols and dry / wet fallout at Paris (mg.kg-1 d.w.) : lower-upper decile range (number of samples)

Sample type (period)	Cd	Cu	Pb	Zn	Reference
Highway aerosols (May 1989)	26.6	435	4 800	2 330	[Lebreton and Thévenot, 1992]
Dry fallout (1996-1997)	11 – 67 (n=28)	800 - 2 900 (n=28)	2 500 - 14 400 (n=28)	3 300 - 24 800 (n=28)	this work
Wet fallout (1996-1997)	10 – 100 (n=6)	200 - 9 300 (n=14)	1 100 - 17 000 (n=15)	300 - 16 600 (n=14)	this work

Like bulk metal concentrations in rain water, particulate ones were not correlated with dry weather duration ; neither were they correlated with the amount of collected particles. Particulate cadmium and zinc in wet deposits presented a correlation ($r^2 = 0.69$, $n = 28$) which may illustrate their common source. These 2 elements are often associated in zinc metallurgy [Pacyna, 1984], urban waste incineration [Fahrni, 1991 ; Greenberg *et al.*, 1978] or car by-products [Granier, 1991].

Taking into account respective amounts of particulate metals in dry and wet fallout, it was possible to compare each source within total particulate deposits (Fig. 5). The wet/total particulate metal ratio was highly variable around 20-60 %. Thus particulate metals were issued, in equivalent amounts, from both types of deposits. Within such variability, sources for particulate metal appear to be larger for zinc in dry deposits and for lead in wet ones.

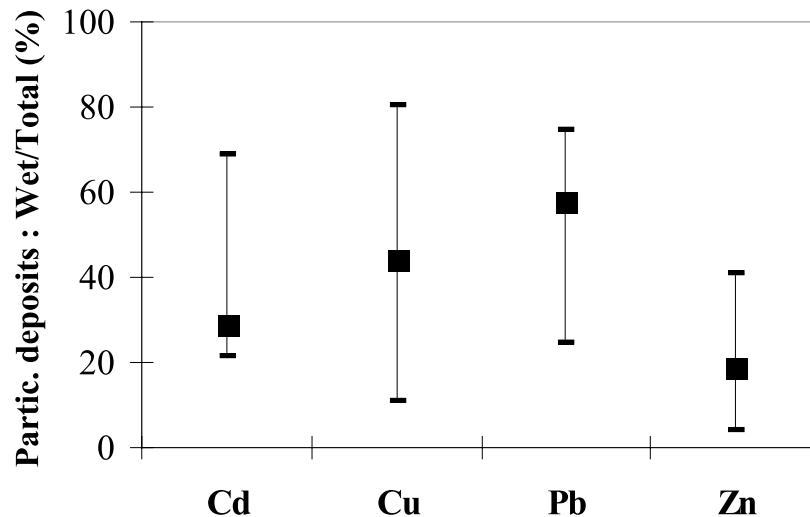


Figure 5. Particulate metals issued from wet deposit within total atmospheric fallout : median and decile values (n = 22)

Bulk metal concentration evolution within an urban catchment

SS levels increased by almost 2 decades from rain water to roof runoff (0.1 to 1.6 mg.l⁻¹) and further increased in roof, yard and street runoff, the largest values being observed at the catchment outlet (180 mg.l⁻¹). Bulk metal concentrations presented large temporal variability at all sites of the experimental catchment. For example cadmium level varied over more than a decade, both in rain and roof runoff samples. If bulk cadmium concentration was not significantly different at all runoff sites and at the catchment outlet, its level in rain samples was almost a decade lower. This illustrates the important role of urban runoff contamination by dry atmospheric fallout and other local sources. Such bulk metal enrichment of urban runoff, from rain to catchment outlet was not specific to cadmium but was observed for all studied metals (Fig. 6) : the increase factor in metal concentration, from rain to urban runoff and catchment outlet, reached 12, 30, 30 and 60 for cadmium, copper, lead and zinc, respectively. Besides the dry or wet atmospheric fallout seen above, corrosion of roof and urban surfaces as well as human activities contributes to this contamination : corrosion or emission from vehicles, commercial activities... Bulk metal concentrations were similar within all urban runoff samples

except for zinc and lead which were particularly concentrated in roof runoff samples, due to their contamination by corrosion of roof materials of this historical district of Paris centre. At all sites it appeared that bulk metal concentrations may be ranked as :

$$\text{Cd} \ll \text{Cu} < \text{Pb} \ll \text{Zn}$$

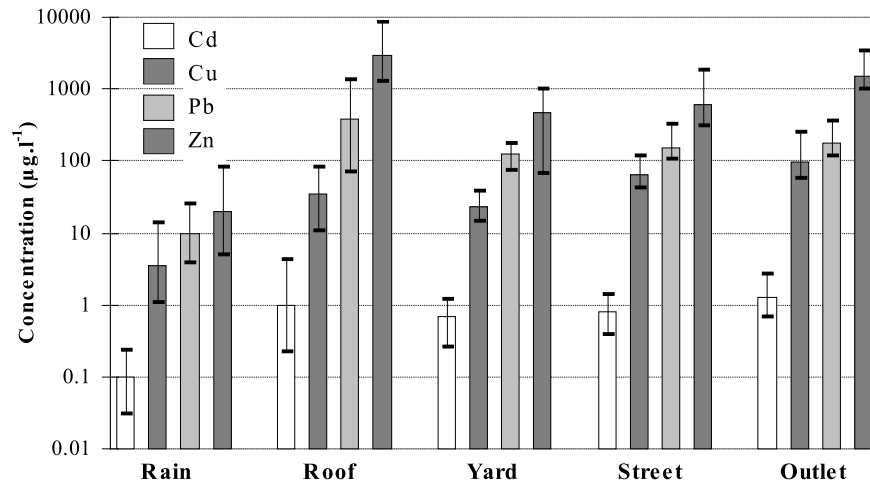


Figure 6. Comparison of metal bulk concentrations at all sites of the "Le Marais" experimental urban catchment (median values)

CONCLUSION

This work shows the importance of atmospheric water or particles sampling within an urban area. Data obtained on air samples do not allow a direct comparison with urban runoff. On the contrary, separate sampling of dry and wet deposits, although more difficult to achieve since they require permanent location for equipment such as ARS 1000, allows such a comparison. Sampling of atmospheric deposit further requires a well controlled procedure including extensive cleaning of containers before use, thorough rinsing after use and blanks quality control.

Comparison of metal contamination of wet fallout sampled simultaneously at Paris centre and at 48 km apart shows that their levels were only significantly lower for copper and lead. This demonstrates the importance of urban plumes of atmospheric pollution. Although these bulk metal levels were not higher than in

other urban sites, they present a major concern for the environment : metals are almost entirely dissolved and, consequently, under bioavailable and toxic forms.

During their transport and runoff on various urban surfaces, wet atmospheric deposits undergo very strong evolutions. This SS level increase was followed by an increase in particulate metal distribution factor and a decrease in metal mobility and bioavailability. Ungoing experiments show that this evolution continues within the sewer itself and that particulate metal mobility, as assessed by geochemical speciation, decreases from street deposits to gully samples and from them to sewer outlet. This evolution is to be taken into account in the design of urban runoff treatment techniques as well as in the management of solid waste issued from such treatments.

ACKNOWLEDGEMENTS

Authors acknowledge the support of PIREN-Seine (CNRS GDR 1067) and “ Le Marais ” Experimental Urban Catchment programmes, as well as the collection of rain fallout samples at Fontainebleau by “ Office National des Forêts ” and Météo-France for meteorological data.

REFERENCES

Chester R., Bradshaw G.F. and Corcoran P.A. Trace metal chemistry of the North Sea particulate aerosol ; concentrations, sources and sea water fates. *Atmospheric Environment*, 1994 ; 28 (17) : 2873-2883.

Dannecker W., Au M. and Stechmann H. Substance load in rainwater runoff from different streets in Hamburg. *The Science of the Total Environment*, 1990 ; 93 : 385-392.

Estèbe A. Impact de l'agglomération parisienne et de ses rejets de temps de pluie sur les concentrations en métaux des matières en suspension et des sédiments en Seine en période estivale. PhD thesis, University Paris XII, France, 1996, 244 pp.

Fahrni H.P. Usines d'incinération des ordures ménagères et pollution atmosphérique : bilan actuel. *Pollution Atmosphérique*, Avril-Juin 1991 ; 247-251.

Galloway J.N., Thornton J.D., Norton S.A., Volchok H.L. and Mc Lean R.A.N. Trace metals in atmospheric deposition : a review and assessment. *Atmospheric Environment*, 1982 ; 16 (7) : 1677-1700.

Grange D. and Deutsch J.-C. Qualité des eaux de pluie : comparaison des flux polluants avant et après ruissellement. Société Hydrotechnique de France, XIXth Hydraulic Meetings, Human activities impact on the continental waters, Question II, 2.1-2.5., 1986.

Granier L. Apports atmosphériques en organochlorés à l'hydrosphère : comparaison avec les métaux lourds. PhD thesis, University Paris 6, 1991, 160 pp.

Greenberg R.R., Gordon G.E., Zoller W.H., Jacko R.B., Neuendorf D.W. and Yost K.J. Composition of particles emitted from the Nicosia Municipal Incinerator. *Environmental Science and Technology*, 1978 ; 12 : 1329-1332.

Gromaire-Mertz M.-C., Garnaud S., Gonzalez A. and Chebbo G. Characterisation of urban runoff pollution in Paris, *Water Science and Technology*, 1998a ; in press.

Gromaire-Mertz M.-C., Chebbo G. and Saad M. Origins and characteristics of urban wet weather pollution in combined sewer systems : the experimental urban catchment "Le Marais" in Paris. *Water Science and Technology*, 1998b ; 37 (1) : 35-43.

Guieu C. Apports atmosphériques à la Méditerranée Nord-Occidentale. PhD thesis, University Paris VI, France, 1991, 225 pp.

Juguet B., Coviaux F, Le Moullec Y. and Festy B. Etude de la fraction minérale de l'aérosol urbain à Paris - Bilan d'une surveillance prolongée, *Pollution Atmosphérique*, Janvier-Mars 1984 ; 3-12.

Lebreton L. and Thévenot D.R. Metal pollution released by road aerosols. *Environmental Technology*, 1992 ; 13 : 35-44.

Losno R., Colin J.L., Le Bris N., Bergametti G., Jickells T. and Lim B. Aluminium solubility in rainwater and molten snow. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 1993 ; 17 : 29-43.

Loÿe-Pilot M.-D. and Morelli J. Fluctuations of ionic composition of precipitations collected in Corsica related to changes in the origins of incoming aerosols. *J. Aerosol Sci.*, 1988 ; 19 (5) : 577-585.

Martin J.M., Elbaz-Poulichet F., Guieu C., Loÿe-Pilot M.-D. and Han G. River versus atmospheric input of material to the Mediterranean Sea : an overview. *Marine Chemistry*, 1989 ; 28 : 159-182.

Migon C., Journel B. and Nicolas E. Measurement of trace metal wet, dry and total atmospheric fluxes over the Ligurian sea. *Atmospheric Environment*, 1997 ; 31 (6) : 889-896.

Owe M., Craul J. and Halverson H.G. Contaminant levels in precipitation and urban surface runoff, *Water Resources Bulletin*, 1982 ; 18 (5) : 863-868.

Pacyna J.M. Estimation of the atmospheric emissions of trace elements from anthropogenic sources in Europe. *Atmospheric Environment*, 1984 ; 18 (1) : 41-50.

Pattenden N.J., Branson J.R. and Fisher E.M.R. Trace elements measurements in wet and dry deposition and airborne particulate at an urban site. in *Deposition of Atmospheric Pollutants* H.-W. Georgii and J. Pankrath eds., 1982 ; pp. 173-184.

Person A., Petit-Coviaux F., Le Moullec Y. and Festy B. Contribution des principales sources en métaux et métalloïdes à la pollution particulaire de l'agglomération parisienne, *Pollution Atmosphérique*, Juillet-Septembre 1993 ; 75-88.

Tomassone R., Dervin C. and Masson J.P. *Biométrie, modélisation des phénomènes biologiques*. Masson, Paris, 1993, 553 pp.

Ulrich E. and Williot B. *Les dépôts atmosphériques en France de 1850 à 1990*. ONF-ADEME eds., ISBN-2 904 384 48-0, 1993, 154 pp.

Van Daalen J. Air quality and deposition of trace elements in the province of South-Holland. *Atmospheric Environment*, 1991 ; 25A (3/4) : 691-698.

II.4 – FLUX METALLIQUES ATMOSPHERIQUES SECS, HUMIDES ET TOTAUX EN REGION PARISIENNE

Suite à la caractérisation des métaux traces contenus dans les retombées atmosphériques sèches (teneurs) et humides (concentrations dissoutes et particulaires), une partie importante de ce travail a porté sur l'estimation quantitative des apports atmosphériques en terme de flux. Leur quantification est essentielle pour déterminer le rôle de l'atmosphère au sein du cycle bio-géochimique des métaux traces dans la ville. Les résultats des mesures sur les 4 sites de la région parisienne (Annexe II.6) cités précédemment ont fait l'objet d'un article qui sera soumis pour publication dans le journal Atmospheric Environment dont le titre en anglais sera "***Dry, wet and bulk atmospheric deposition of Cd, Cu, Pb and Zn in Paris area***" dont les principales conclusions sont résumées ci-après (la version française de cet article est placée à la fin de ce paragraphe).

① Contrairement aux concentrations métalliques dans la pluie qui sont relativement homogènes sur l'ensemble des quatre sites de la région parisienne, les flux atmosphériques totaux annuels sont inégaux avec le classement croissant suivant : Créteil > Chatou ≈ Paris > Fontainebleau. Ce classement peut s'expliquer par la distance qui sépare les points de prélèvement avec les sources d'émissions métalliques. En effet, le site de Créteil est très proche (environ 50 mètres) de l'autoroute A86 qui présente un trafic très dense et donc un flux d'émission de particules chargées en métaux traces élevé. Une autre explication peut provenir du fait que les périodes d'échantillonnage sur les sites de Créteil, Chatou et Paris sont différentes et induisent donc un biais du fait d'une variabilité saisonnière forte, mais cette hypothèse reste peu probable.

② Les flux atmosphériques totaux, secs et humides ont une variabilité temporelle très importante. Ainsi, les particules émises par les différentes sources urbaines sont diffusées de manière très variable sur la région parisienne (effet des conditions météorologiques).

③ A Paris, la contribution du dépôt atmosphérique sec est prédominante dans les dépôts totaux du cadmium, du cuivre, du plomb et du zinc. Elle est en moyenne de 80 %, montrant que la sédimentation par temps sec est le mode de déposition majeur de ces 4 éléments traces. Ce phénomène est caractéristique d'un centre ville fortement urbanisé, la contribution du dépôt sec étant nettement moins marquée en milieu rural. La production de grandes quantités d'aérosols chargés en métaux traces et en autres éléments par les sources anthropiques est certainement à l'origine de ce résultat.

④ Sur les sites de Chatou, Créteil et Paris, le zinc est l'élément métallique qui a les flux secs, humides et totaux les plus forts, devant le plomb, le cuivre et le cadmium. Dans le cas de Fontainebleau, les flux atmosphériques totaux et humides sont nettement plus faibles et très voisins les uns des autres.

Atmospheric Environment, en préparation

DRY, WET AND BULK ATMOSPHERIC DEPOSITION OF CD, CU, PB AND ZN IN PARIS AREA

S. GARNAUD^{*,**}, J.-M. MOUCHEL^{*}, G. CHEBBO^{*} and D. R. THEVENOT^{**}

*: CEREVE, Faculté de Sciences et Technologie, Université Paris XII-Val de Marne, 61 Avenue du Général de Gaulle, 94010 Créteil Cedex, France

** : CEREVE, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, Cité Descartes, 6-8 Avenue Blaise Pascal, 77455 Marne La Vallée Cedex 2, France.

RESUME

Les flux atmosphériques secs, humides et totaux de Cd, Cu, Pb et Zn ont été mesurés en 4 sites de la région parisienne (Créteil, Chatou, Paris et Fontainebleau) de Novembre 1994 à Décembre 1997, région sous l'influence majeure de sources d'émissions anthropiques. En terme de flux annuels, un classement des flux atmosphériques secs, humides et totaux mesurés sur les quatre sites donne $Zn > Pb > Cu > Cd$. Les flux atmosphériques totaux présentent une variation spatiale notable en relation avec la proximité de sources polluantes (notamment la circulation automobile) : Fontainebleau < Paris \approx Chatou < Créteil. Par comparaison aux milieux rural et côtier, les flux atmosphériques secs, humides et totaux sont nettement plus importants en centre ville. La variabilité au cours de l'année est marquée : cette variabilité apparaît être liée aux conditions météorologiques, mais l'influence de la direction et de la vitesse des vents n'a pu être clairement mise en évidence. Les mesures distinctes des dépôts secs et humides a permis de montrer l'importance de la contribution du dépôt sec au dépôt total à Paris : 77 %, 83 %, 87 % et 84 % pour le cadmium, le cuivre, le plomb et le zinc respectivement. Cette forte contribution du dépôt sec traduit une production importante d'aérosols riches en éléments métalliques par la ville et les sources d'émissions qui s'y trouvent.

MOTS-CLES

Métaux traces, Retombées atmosphériques, Flux, Sources, Paris.

INTRODUCTION

Au sein de notre environnement, la pollution métallique, sous forme dissoute ou particulaire, est transportée par un vecteur essentiel qui est l'eau. Lors d'un événement pluvieux, la pluie lessive tout d'abord l'atmosphère, corrode les différentes surfaces urbaines (toitures, façades de bâtiments, ...) (Förster, 1990), entraîne ensuite les dépôts accumulés par temps sec sur les surfaces imperméables (toitures, chaussées, trottoirs), puis pénètre dans le réseau d'assainissement (unitaire ou séparatif) avant de rejoindre le milieu naturel. En région parisienne, lors de certains épisodes pluvieux, on assiste à des débordements du réseau de collecte unitaire directement en Seine. Ces RUTP (Rejets Urbains par Temps de Pluie) contiennent de fortes charges en différents polluants, en particulier en métaux traces, ces derniers étant majoritairement d'origine anthropique (Estèbe, 1996). D'après une étude sur les émissions d'éléments traces en Europe menée par Pacyna (1984), les sources anthropiques majeures de Cd, Cu, Pb et Zn sont les usines thermiques, la combustion de fioule, la combustion d'essence, la production primaire de métaux non-ferreux et l'incinération d'ordures ménagères. Le tableau 1 présente l'importance relative de ces sources d'après les données sur les émissions de Pacyna (1984). Bien que cette synthèse soit assez ancienne, elle constitue la seule synthèse exhaustive à notre connaissance. L'estimation des quantités de plomb émis par la circulation automobile excède certainement les émissions actuelles.

Tableau 1. Importance relative des sources d'émissions de métaux traces en Europe (d'après Pacyna, 1984)

	Cadmium	Cuivre	Plomb	Zinc
Usines thermiques	4 %	9 %	1 %	1 %
Combustion de fioule	6 %	13 %	1 %	2 %
Combustion d'essence	1 %	–	60 %	–
Production primaire de métal non-ferreux	80 %	54 %	22 %	64 %
Incinération d'ordures ménagères	3 %	2 %	1 %	7 %
Autres	6 %	22 %	15 %	26 %

Emis dans l'atmosphère, et principalement véhiculés par les aérosols (Koutrakis, 1984), les métaux traces retombent la surface terrestre par l'intermédiaire des dépôts atmosphériques, se produisant par temps sec ou par temps de pluie. Ces apports métalliques par voie atmosphérique en milieu industriel ou urbain ont souvent été estimés (Granier, 1991 ; Dannecker *et al.*, 1990 ; Harrison and Johnston, 1985 ; Tripathi *et al.*, 1993 ; Kozak *et al.*, 1993 ; Pattenden *et al.*, 1982 ; Zobrist *et al.*, 1993 ; Van Daalen, 1991 ; Kaya et Tuncel, 1997), donnant des résultats très hétérogènes. Ces mesures ont le plus souvent été réalisées sur les retombées atmosphériques totales ou humides, la retombée sèche étant estimées soit par différence, soit à l'aide des concentrations atmosphériques et des vitesses de déposition théoriques (Lovett, 1994 ; Migon *et al.*, 1991 ; Torseth et Semb, 1997 ; Flament, 1985). En effet, peu d'études ont échantillonné la retombée sèche (Hewitt and Rashed, 1991 ; Zobrist *et al.*, 1993) du fait des problèmes techniques que cela engendre (Migon *et al.*, 1997). Le principal problème est le choix de la surface et du matériau de collecte, ainsi que la géométrie du préleveur (Golomb *et al.*, 1997). D'après Zobrist *et al.* (1993), l'eau étant la surface naturelle majeure, elle apparaît être la plus adéquate pour appréhender ce qui se passe dans l'environnement, même si il n'existe aucune surface de collecte qui simule idéalement les milieux naturels et urbains (Granier, 1991). L'utilisation de l'eau comme surface de collecte peut entraîner une surestimation du dépôt sec du fait du captage de certaines particules qui auraient rebondi sur une surface naturelle ou qui aurait pu être remise en suspension ultérieurement par le vent.

Cependant, la mesure distincte des retombées atmosphériques sèches et humides est nécessaire pour évaluer le mode de déposition préférentiel des éléments métalliques, facteur essentiel dans la compréhension du cycle biogéochimique de ces derniers (Migon *et al.*, 1997). Afin d'approfondir les connaissances dans ce domaine, ce travail a eu pour objectif la mesure, en plusieurs sites de la région parisienne, des flux atmosphériques secs et humides du Cd, Cu, Pb et Zn. Les prélèvements en continu des deux types de retombées atmosphériques sur des pas de prélèvements hebdomadaires a permis d'étudier précisément la variabilité temporelle des flux secs et humides, ceux-ci étant usuellement reliés aux conditions météorologiques (direction et vitesse du vent, caractéristiques des événements pluvieux) et / ou aux caractéristiques des sites de mesure. Par ailleurs, ces mesures permettent d'estimer l'impact et la contribution des retombées atmosphériques sur la qualité des eaux de surface (rivière Seine), ainsi que les processus d'entraînement (mode de déposition sèche ou humide) majeurs des métaux traces.

METHODES EXPERIMENTALES

Choix et caractéristiques des sites d'échantillonnage

Quatre sites d'échantillonnage ont été choisis d'Ouest en Est de la région parisienne (Fig. 1). Le premier se situe dans la banlieue Nord-Ouest de Paris dans la ville Chatou (Département des Yvelines) ; le deuxième est en plein coeur de Paris dans le quartier du Marais (3^{ème} et 4^{ème} arrondissements) ; le troisième se trouve à Créteil (Département du Val-de-Marne), agglomération de la banlieue Sud-Est de Paris ; et, le dernier est à 48 km au sud-est de Paris dans une clairière de la forêt de Fontainebleau. Ce dernier site est géré par l'Office National des Forêts dans le cadre d'un programme de recherche sur le suivi à long terme des écosystèmes forestiers en France (RENECOFOR). Les caractéristiques des quatre sites ainsi que les périodes d'échantillonnage sont rassemblées dans le tableau 2.

Tableau 2. Collecte des échantillons de dépôts humides (W), secs (D) ou totaux (B) en région parisienne

Site	Distance de Paris	Spécificité du site	Période de prélèvement	Nombre d'échantillon (type)
Chatou	10 km W	Herbe	14 Fev. – 25 Jul. 95	8 (W), 8 (D)
Créteil	5 km SE	Toit (15m / sol)	10 Nov. 94 – 17 Jan. 95	6 (W), 6 (D)
Paris	Centre	Toit (15m / sol)	21 Mai 96 – 22 Oct. 97	29 (W), 35 (D)
Fontainebleau	48 km SE	Clairière de forêt	18 Sep. 96 – 9 Dec. 97	35 (W), 35 (B)

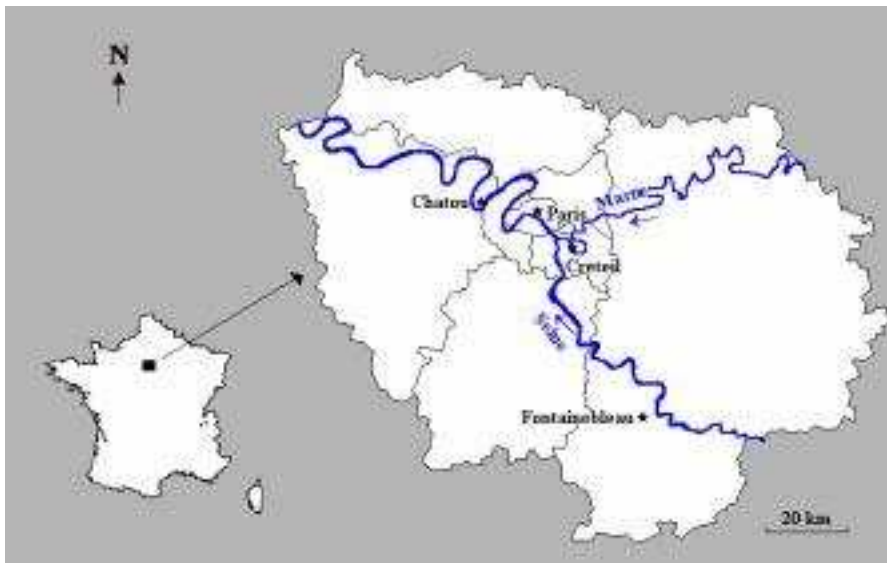


Fig. 1. Emplacement des sites de prélèvements en région parisienne (★)

La France est soumise à un climat de type tempéré avec une dominance des vents d'ouest (Ulrich et Williot, 1993). A l'aide des données de Météo-France issues d'une station de mesure située à proximité (50 mètres à vol d'oiseaux) de notre site de prélèvement à Paris, une rose des vents moyens (vitesse et direction) a été dessinée pour la période 1996-97 (Fig.2). Durant cette période, 52 % des vents proviennent de l'ouest, la direction NE étant majoritaire. En fait, les directions et vitesses des vents sont très changeantes sur des pas de temps courts induisant des origines de masses d'air très diversifiées sur notre région d'étude.

La région parisienne est riche en sources d'émissions fixes et diffuses. En effet, trois usines d'incinération d'ordures ménagères sont opérationnelles en région parisienne (Issy-les –Moulineaux au sud-

ouest de Paris, Ivry-sur-Seine au sud de Paris, et Saint-Ouen au nord de Paris), cette source est reconnue pour émettre des particules chargées en différents métaux traces (Fahrni, 1991 ; Greenberg *et al.*, 1978). Les autres sources potentielles sont les aéroports, les centrales thermiques, le chauffage individuel. La région parisienne est peu fournie en industries métallurgiques connues. Mais, un rejet industriel ou domestique non répertorié peut constituer un rejet local important (Ministère de l'Environnement, 1992). La source diffuse majeure est constituée par le trafic automobile qui est très important en région parisienne (boulevard périphérique, nombreuses autoroutes et voies rapides).

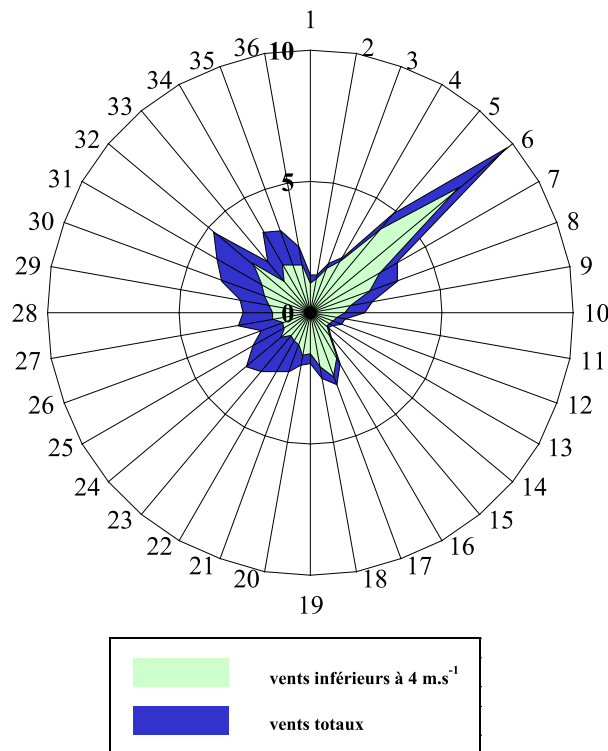


Fig. 2 : Direction des vents totaux et inférieurs à 4 m.s^{-1} sur le site de Paris en 1996-97 (fréquence exprimée en %, la direction 1 correspondant au nord)

Appareils de prélèvement

A Chatou, Créteil et Paris, les retombées sèches et humides ont été collectées distinctement à l'aide d'un appareil appelé "ARS 1000" (MTX-Italia SPA, Modane, Italy) (Fig. 3). C'est un préleveur automatique sur pieds (échantillonnage à 1.50 m du sol) composé de

deux réceptacles en polyéthylène dont la surface ouverte est de 0.066 m², d'un couvercle amovible dont la position est asujettie électroniquement par un détecteur de précipitation. Par temps sec, les particules sont récupérés dans un film d'eau Milli-Q de 1 cm, hauteur maintenue constante tout au long de la période d'échantillonnage à l'aide d'une pompe et de deux réservoirs, le niveau d'eau étant contrôlée par une fibre optique. Afin de pouvoir connaître la position du couvercle et ainsi la durée de temps sec et de pluie, un système de contacts a été fabriqué et installé sur le préleveur. Avec une horloge interne, la mesure d'un courant de 0 ou 2V est enregistré dans un boîtier de stockage Cr2m au pas de temps de 2 minutes. Avant utilisation, les différents composants plastiques (réceptacles d'échantillonnage) sont lavés par HNO₃ (Prolabo) dilué à 10%, puis rincés à l'aide d'eau ultra-pure (MilliQ-Plus 185, Millipore). Les fréquences de prélèvement ont variées de 1 à 3 semaines.

A Fontainebleau, les retombées humides strictes ont été récoltées dans un film plastique à l'aide d'un préleveur APS dont le fonctionnement est similaire à celui de l'ARS 1000. Les retombées totales (sec + humide) ont été échantillonnées à l'aide de jauges de Owen (entonnoir de 0.0314 m² disposé sur un flacon en polyéthylène). Les prélèvements ont été effectués de façon hebdomadaire par des techniciens de l'Office National des Forêts.



Fig. 3. Echantillonneur "ARS 1000"

Traitement des échantillons

A Créteil et Chatou, les particules déposées par temps sec ont été récoltées dans un film d'eau acidifié par HNO_3 Suprapur (Merck) dilué à 1%. Par contre, à Paris, la retombée sèche a été récoltée dans un film d'eau ultra-pure (MilliQ-Plus 185, Millipore) afin de permettre à la fois la mesure du pH, et la mesure des matières insolubles (MES) par filtration ($V=500$ ml) à travers un filtre Whatman GF/F (porosité de $0,7 \mu\text{m}$). L'acidification du reste de l'échantillon est réalisée au laboratoire environ 1 heure après le prélèvement (HNO_3 1%). Les échantillons sont stockés à 4°C . dans des flacons en polyéthylène, préalablement lavés par HNO_3 10% et rincés à l'eau ultra-pure. Deux répliqués de 20 ml d'échantillon subissent alors une digestion acide par un mélange d'acides Suprapur (Merck) (HNO_3 65% (18 ml) + HClO_4 70% (2 ml)) dans des béchers en polyéthylène placés sur banc à sable à 105°C . Les minéralisats sont ensuite récupérés par 30 ml d' HNO_3 1N, centrifugés et stockés à 4°C .

A Créteil et Chatou, la retombée humide a été récoltée dans un réceptacle contenant au préalable de l'acide nitrique Suprapur (Merck). La concentration finale d'acide dans l'échantillon est toujours de 1%. A Paris, l'échantillon de retombée humide est collectée dans un réceptacle vide, puis transporté au laboratoire. Alors, une filtration à 0.45 μm (Sartorius SM 11306, acétate de cellulose, diamètre 47 mm, préalablement lavés dans HCl 0.5%) est immédiatement réalisée pour isoler les métaux dissous, et le filtrat est acidifié par HNO_3 jusqu'à 1%. Trois aliquotes de 50 ml de l'échantillon brut sont ensuite acidifiés par HNO_3 Suprapur jusqu'à 1% pour mesurer les métaux totaux. Les échantillons sont ensuite conservés à 4°C dans des flacons en polyéthylène préalablement lavés par HNO_3 10% et rincés à l'eau ultra-pure. Quand le volume d'échantillon était suffisant, une mesure du pH et des matières insolubles (MES) est également réalisée par filtration de l'échantillon brut à travers un filtre Whatman GF/F (porosité de 0.7 μm).

Sur le lieu de prélèvement, les deux réceptacles sont rincés par 1 litre de HNO_3 Suprapur dilué à 10% afin de récupérer les métaux éventuellement adsorbés sur la surface des réceptacles. Trace metals in the acidified water used for rinsing the containers could contain significant amounts of the dry and wet deposition : lower - upper decile range reach 0 to 12 % of particulate Cd, 7 to 30 % of Cu, 14 to 33 % of Pb, and 2 to 9 % of Zn for 29 dry deposits samples ; 0 % of bulk Cd, 0 to 62 % of Cu, 15 to 66 % of Pb and 0 to 14 % of Zn for 22 wet deposits samples (Garnaud *et al.*, 1999). Ces quantités de métaux adsorbés sur les parois sont très liées à la charge particulaire des échantillons ce qui témoigne d'un processus d'adsorption physique plutôt que chimique sur les parois des réceptacles.

A Fontainebleau, les échantillons de retombées totales et humides ont été récoltés par les services de l'Office National des Forêts de façon hebdomadaire dans des flacons en polyéthylène, stockés, puis envoyés

au laboratoire une fois par mois. Dès leur arrivée, ces derniers étaient acidifiés par HNO₃ Suprapur à une concentration finale de 1%.

Procédure analytique

Les concentrations de Cd, Cu, Pb et Zn ont été déterminées par Spectrophotométrie d'Absorption Atomique par atomisation électrothermique en salle blanche de classe 1000. Le spectrophotomètre d'absorption atomique utilisé (Perkin-Elmer, modèle 1100 B) fonctionne en mode four (HGA-700) sous flux d'argon comme gaz vecteur, avec un passeur d'échantillons automatique (AS-70) à 40 positions contenant des cupules de 2 ml de capacité. Lors du dosage de certains métaux (Cd, Pb), l'emploi d'un modificateur de matrice a été nécessaire : le di-hydrogéo-phosphate d'ammonium (NH₄H₂PO₄) (Merck, Suprapur). Le volume utilisé est de 1 à 2 µl d'une solution de NH₄H₂PO₄ à 100 g.l⁻¹ dans 30 à 40 µl d'échantillon analysé.

Validation de la méthode

La validité du protocole de digestion acide (HNO₃ / HClO₄) des échantillons a été contrôlé par l'utilisation de trois échantillons certifiés particuliers : le NIST 1648 (NIST, urban particulate matter, Gaythersburg, USA), les BCR 144R et 146R (Community Bureau of Reference, trace elements in sewage sludge from domestic and industrial origin, respectively, Brussels, Belgium). La validité des résultats quant à elle a été certifiée par l'emploi de 3 standards dissous : le NIST 1643c (NIST, trace element in water, Gaythersburg, USA), le SPS-WW1 et SPS-SW2 (Spectra-Pure Standards, waste and surface water, respectively, Promochem, Molshelm, France). Les valeurs mesurées sont en accord avec celles certifiées, les écarts étant inférieurs à 10 % (Bris *et al.*, 1999).

RESULTATS ET DISCUSSION

Flux atmosphériques métalliques de déposition totale

Les périodes d'échantillonnage n'étant pas concomitantes sur les quatre sites de mesures (sauf Paris et Fontainebleau), et surtout de durées de prélèvement différentes (de 1 à 3 semaines), des flux atmosphériques annuels de déposition totale ont été calculés. En effet, la manière la plus rigoureuse de procéder est d'analyser chaque période d'échantillonnage individuellement et de les sommer à l'échelle de l'année (Thibert, 1994). Les flux de déposition totale sont la somme des flux secs et humides. Le mode de calcul est ainsi le suivant avec Me symbolisant l'élément métallique considéré :

$$Flux = (\sum(Q_{Me})_{dry} + \sum(Q_{Me})_{wet}) \times \frac{365}{t_{sampling}} \times \frac{1}{0.066} \text{ (mg.m}^{-2}\text{.an}^{-1}\text{)}$$

$$\text{où } (Q_{Me})_{dry,wet} = [Me]_{sample} + [Me]_{desorption} \text{ (mg)}$$

Les flux atmosphériques de déposition totale du cadmium, cuivre, plomb et zinc mesurés au niveau des quatre sites urbains, ainsi que des valeurs relevées dans la littérature, sont rassemblés dans le tableau 3. Quel que soit le site de prélèvement, les flux métalliques peuvent être classés de façon commune, à savoir Zn >> Pb > Cu >> Cd. D'autres études réalisées en milieu rural et urbain ont également observé ce classement (Granier, 1991 ; Tripathi *et al.*, 1993 ; Van Daalen, 1991 ; Chester *et al.*, 1990). Sur les quatre sites étudiés, Créteil présente les flux totaux annuels les plus élevés quel que soit l'élément métallique considéré. En effet, de part sa situation géographique (Fig. 1), Créteil est à proximité des sources polluantes majeures (UIOM, trafic automobile). A l'inverse, Fontainebleau, site le plus éloigné de la région parisienne possède les flux les plus faibles caractéristiques d'un environnement urbain moins dense. En effet, il n'existe pas d'émissions polluantes majeures connues aux alentours de ce site de mesure.

D'après des études similaires, les flux atmosphériques de déposition totale en milieu urbain sont plus élevés qu'en milieu rural (Tableau 3).

Ainsi ce travail montre que les flux de plomb de la région Ile-de-France peuvent jusqu'à 10 fois supérieurs à ceux de la région méditerranéenne (Chester *et al.*, 1990 ; Migon *et al.*, 1997). Ceci traduit une pollution atmosphérique urbaine intense due à une forte activité industrielle environnante et un trafic routier soutenu. D'autre part, les flux atmosphériques totaux mesurés par Granier (1991) en 5 sites de la région parisienne en 1988 sont du même ordre de grandeur que nos valeurs, suggérant une constance dans les émissions globales des émissions métalliques à l'échelle de la région parisienne depuis une dizaine d'années

Table 3. Flux atmosphériques annuels de déposition totale en milieux urbain et rural ($\text{mg.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$)

Lieu	Type	Cd	Cu	Pb	Zn	Référence
Région parisienne	Urbain					Ce travail
• Chatou		0.34	7.9	32.5	71.1	
• Créteil		1.09	24.7	39.1	112.9	
• Paris		0.20	9.4	30.5	46.1	
• Fontainebleau		0.08	2.6	2.7	16.5	
Région parisienne	Urbain (moy)	1.39	–	36.1	85.0	Granier (1991)
Pays-Bas	Urbain	0.66	5.8	15.0	23.0	Van Daalen (1991)
Inde	Urbain	0.22	29.6	26.6	104.8	Tripathi <i>et al.</i> (1993)
Belgrade	Urbain (moy)	–	17.9	23.0	44.2	Vukmirovic <i>et al.</i> (1997)
Hambourg	Industriel (moy)	0.99	96.4	56.6	132.5	Dannecker <i>et al.</i> (1990)
France	Côtier	0.33	2.6	3.7	–	Chester <i>et al.</i> (1990)
France	Côtier (moy)	0.07	2.2	3.3	80.3	Migon <i>et al.</i> (1997)

Flux atmosphériques métalliques de déposition sèche et humide

A Chatou, Créteil et Paris, le collecteur de retombées atmosphériques a permis de distinguer les apports secs et humides à Paris ; les mesures de flux secs n'ont pu être effectuées à Fontainebleau du fait de l'absence d'échantillonnage individuel de cette composante atmosphérique. Pour les mêmes raisons que les flux de déposition totale, les calculs de flux secs et humides ont été évalués sur un pas de temps annuel. Les tableaux 4 et 5 rassemblent les mesures faites

durant cette étude et les rares données relevées dans la littérature. Créteil présente les flux secs et humides les plus élevés, Chatou et Paris ayant des flux semblables. Sur le site de Fontainebleau, les flux humides sont légèrement inférieurs dans les cas du plomb et du zinc (origine typiquement urbaine), et équivalents dans le cas du cuivre. Le cadmium apparaît être un cas particulier avec un flux humide annuel à Fontainebleau exorbitant ; cette mesure doit être considérée avec la plus grande prudence. Les différences entre sites sont très marquées dans le cas des flux atmosphériques secs, les écarts étant plus faibles pour les flux atmosphériques humides. Ceci traduit une production métallique particulière par la ville très hétérogène au sein de la région parisienne, sauf dans le cas du plomb qui présente de flux atmosphériques secs équivalents sur les 3 sites. La proximité des sources d'émission par rapport au site de prélèvement est certainement encore le facteur explicatif majeur de cette hétérogénéité.

Table 4. Flux atmosphériques annuels de déposition sèche en milieux urbain et rural (mg.m⁻².an⁻¹)

Lieu	Type	Cd	Cu	Pb	Zn	Référence
Région parisienne	Urbain					Ce travail
• Chatou		0.27	5.4	20.5	47.6	
• Créteil		0.84	18.3	29.3	83.2	
• Paris		0.15	7.8	26.4	38.9	
Suisse	Urbain (moy)	0.15	3.3	5.8	14.2	Zobrist <i>et al.</i> (1993)
Belgrade	Urbain (moy)	–	4.7	9.5	9.5	Vukmirovic <i>et al.</i> (1997)
Inde	Urbain	0.18	29.6	26.6	104.8	Tripathi <i>et al.</i> (1993)
France	Côtier (moy)	0.04	1.5	2.6	41.6	Migon <i>et al.</i> (1997)
USA	Rural (moy)	0.04	–	1.1	2.6	Lindberg et Turner (1988)

Table 5. Flux atmosphériques annuels de déposition humide en milieu urbain et rural ($\text{mg.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$)

Lieu	Type	Cd	Cu	Pb	Zn	Référence
Région parisienne	Urbain					Ce travail
• Chatou		0.07	2.5	12.0	23.5	
• Créteil		0.25	6.4	9.8	29.7	
• Paris		0.05	1.6	4.1	7.2	
• Fontainebleau		1.50	2.3	2.7	11.2	
Belgrade	Urbain (moy)	–	13.1	13.5	34.7	Vukmirovic <i>et al.</i> (1997)
Massachusetts	Mixte (moy)	0.15	0.4	0.7	2.6	Golomb <i>et al.</i> (1997)
Arcachon (France)	Rural	0.09	1.5	3.6	14.1	Maneux <i>et al.</i> (1998)
Lewes (USA)	Côtier	0.22	0.7	3.7	8.0	Church <i>et al.</i> (1984)
France	Côtier (moy)	0.04	0.7	0.7	38.7	Migon <i>et al.</i> (1997)

Les données comparatives de flux atmosphériques métalliques secs et humides mesurés en milieu urbain (Tripathi *et al.*, 1993 ; Vukmirovic *et al.*, 1997 ; Zobrist *et al.*, 1993) sont rares et montrent une diversité importante. Cette dernière est reliée aux conditions locales spécifiques à chaque centre urbain (abondance plus ou moins forte des sources d'émissions, climat, densité du trafic automobile, ...). En comparant nos mesures de flux secs et humides mesurés à Paris avec les données de la littérature en milieux côtier et rural (Migon *et al.*, 1997 ; Lindberg and Turner, 1988 ; Church *et al.*, 1984), les flux secs urbains sont de 4 à 30 fois supérieurs (en excluant le cas du zinc de Migon *et al.* (1997) en Méditerranée synonyme d'une influence anthropique forte), tandis que les flux humides sont soit égaux, soit 2 à 17 fois supérieurs en centre ville. Ceci montre que la ville est une source considérable d'aérosols chargés en métaux tant par la remise en suspension par le vent de particules déposées sur le sol que par les émissions des sources diffuses et fixes nombreuses sur le région parisienne (Ministère de l'Environnement, 1992).

Afin de mieux définir les mécanismes de déposition atmosphérique des métaux traces, l'évaluation de la contribution de chaque type de retombée, à savoir l'importance relative du dépôt sec par rapport au dépôt humide, est nécessaire (Galloway *et al.*, 1982). Le tableau 6

présente la participation du dépôt sec au dépôt total calculée lors de cette étude, ainsi que les valeurs relevées dans la littérature. Ces contributions du dépôt sec ont été calculées sur les 3 sites en divisant le flux sec annuel par le flux total annuel. Nos observations montrent une participation importante du dépôt sec quel que soit l'élément métallique considéré (60 à 90%), valeurs plus fortes que celles données par Galloway *et al.* (1982) et Revitt *et al.* (1990). Toutefois, il faut noter que la méthode de prélèvement peut induire une surestimation de la contribution du dépôt sec. En effet, la récolte des particules sur une surface aqueuse supprime la resuspension naturelle par le vent ainsi que les phénomènes de rebondissement des particules au contact d'une surface urbaine. Par ailleurs, les valeurs calculées par Galloway *et al.* (1982) sont issues d'une synthèse de mesure réalisées sur plusieurs sites urbains alors que notre étude porte sur une échelle spatiale nettement plus petite et ainsi certainement plus précise. Par contre, sur le littoral français des contributions similaires du dépôt sec ont été trouvées lors d'études récentes (Migon *et al.*, 1997 ; Guieu, 1991). Le Cd, Cu, Pb et Zn sont essentiellement déposés par voie sèche ce qui est lié d'une part à la forte production de particules issues des sources urbaines multiples, et d'autre part aux faibles vitesses de déposition de ces métaux (Migon *et al.*, 1997). Toutefois, dans le cas du cadmium et du zinc, on peut observer pour certaines périodes des contributions importantes du dépôt humide (jusqu'à 70%). Ceci pourrait être dû à la forte solubilité de ces deux éléments dans les eaux de pluie (Chester *et al.*, 1994).

Tableau 6. Contribution de la fraction sèche au dépôt atmosphérique total (%)

Site	Cd	Cu	Pb	Zn	Référence
Paris	77	83	87	84	Ce travail
Créteil	77	74	75	74	
Chatou	79	68	63	67	
Urbain	60	–	20	50	Galloway <i>et al.</i> (1982)
Urbain	46	61	21	23	Revitt <i>et al.</i> (1990)
Rural	40	–	30	40	Galloway <i>et al.</i> (1982)
Côtier	40	50	60	70	Galloway <i>et al.</i> (1982)
Côtier	50	73	81	52	Migon <i>et al.</i> (1997)
Côtier	88	50	47	94	Guieu (1991)

Evolution temporelle des flux atmosphériques secs, humides et totaux

Afin de déterminer des variations temporelles des flux atmosphériques secs, humides et totaux, l'analyse précise de ces derniers doit être faite sur un pas de temps plus court que l'échelle annuelle. Ainsi, des flux journaliers exprimés en $\mu\text{g}\cdot\text{j}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ ont été calculés sur les quatres sites de mesures sachant que la période de prélèvement variaient de 7 à 28 jours.

Dans le cas des flux atmosphériques totaux, on observe une grande dispersion dans le temps au sein d'un même site (Fig. 4.). On obtient des ratios entre les valeurs maximales et minimales de 4 à 10 à Créteil, de 4 à 14 à Chatou, de 3 à 5 à Paris, et de 30 à 35 à Fontainebleau. La pollution environnante en bordure de Paris est plus homogène dans le temps qu'à Fontainebleau, site particulièrement sensible à une pollution ponctuelle. De telles variabilités ont souvent été observées en relation avec les conditions atmosphériques (Harrison and Johnston, 1985 ; Dulac *et al.*, 1987), les saisons (Kozak *et al.*, 1993) et l'existence de sources locales (Ministère de l'Environnement, 1992).

Les flux atmosphériques secs et humides présentent également des variations temporelles importantes (Fig. 5.), notamment les flux humides pour les éléments à très faible concentration (cas du cadmium

et du cuivre). En effet, les écarts entre les valeurs maximales et minimales sont forts : de 5 à 12 pour les flux secs et de 13 à 44 pour les flux humides. L'influence de la direction et de la vitesse des vents pour les périodes présentant les flux atmosphériques les plus forts n'a pu être clairement démontrée (Maneux *et al.*, 1998). En effet, les flux les plus élevés, pour différentes périodes de prélèvement, peuvent correspondre à des directions et vitesses de vents variées. La banlieue parisienne apparaît être une région où les vents sont très perturbés avec des caractéristiques très variables, et ainsi difficiles à relier avec d'autres paramètres. Il est notamment difficile de désigner des sources de pollution responsables de ces flux importants, seules des hypothèses peuvent être faites.

La variabilité temporelle des flux humide est sans doute à mettre en relation avec le caractère aléatoire de la pluie (intensité de la pluie, hauteur, conditions météorologiques précédentes) ; une telle variabilité est aussi observable pour les concentrations métalliques dans les eaux météorites (Garnaud *et al.*, 1999).

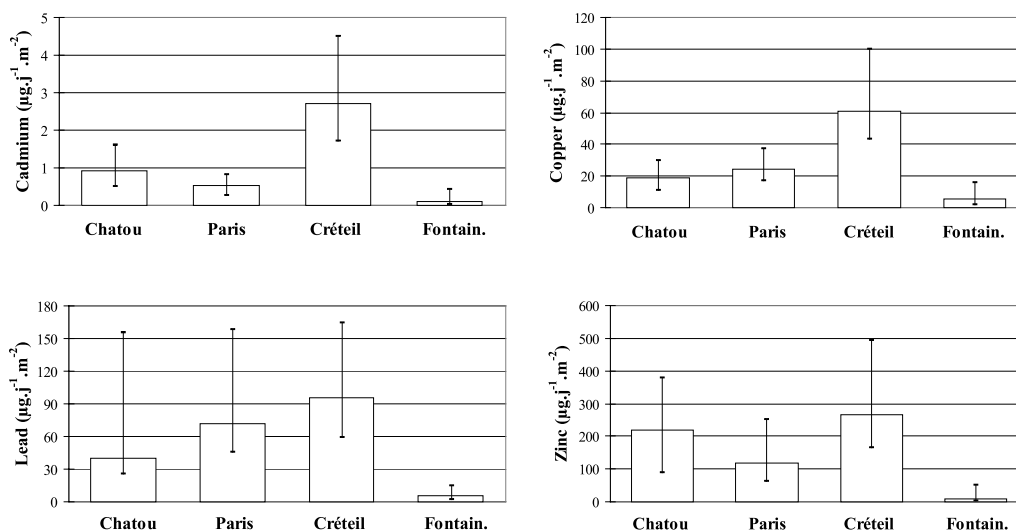


Fig. 4. Flux atmosphériques de déposition totale de Cd, Cu, Pb et Zn au niveau de 4 sites urbains en région parisienne (1994 - 1997) (valeurs médianes, premier et dernier déciles)

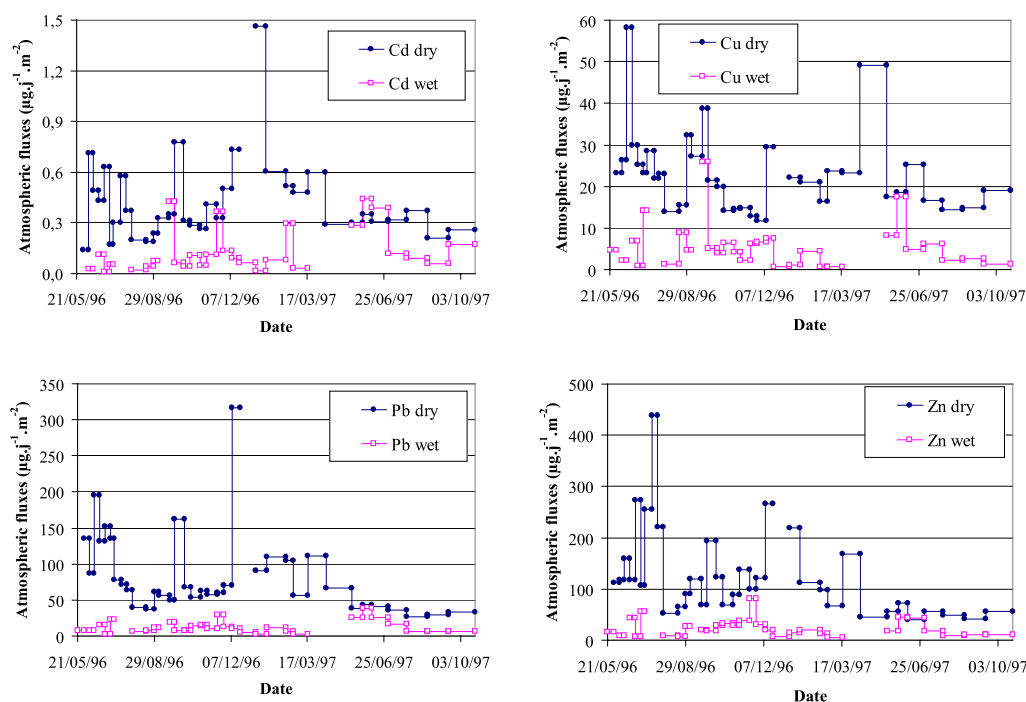


Fig 5. Evolution temporelle des flux secs et humides de Cd, Cu, Pb et Zn à Paris du 21/05/96 au 22/10/97

Afin d'étudier l'influence des saisons à Paris, les flux atmosphériques secs et humides, ainsi que les contributions du dépôt sec au dépôt total ont été calculé sur des pas de temps de 3 mois (90 jours) (Tableau 7). Les flux atmosphériques secs des quatre métaux traces ne présentent pas de variations saisonnières significatives (Golomb *et al.*, 1997) en relation avec une constance des émissions anthropiques majeures en région parisienne (Person *et al.*, 1993). Par contre, les flux atmosphériques humides sont sensiblement plus importants au printemps et en automne (dans le cas du zinc uniquement). Ceci peut être lié aux précipitations (Migon *et al.*, 1991 ; Kaya et Tuncel, 1997), car durant notre période de prélèvement (1996-97), les précipitations moyennes journalières ont été nettement plus fortes au printemps (2.6 mm.j^{-1}) par rapport aux autres saisons (1.5 mm.j^{-1} en été ; 1.4 mm.j^{-1} en automne et 0.7 mm.j^{-1} en hiver). Les forts flux atmosphériques humides de zinc en automne sont certainement dus en partie à la remise en route du chauffage urbain (Kaya et Tuncel, 1997). De plus, en hiver, la faible pluviosité induit des contributions du dépôt sec plus fortes. Ainsi, il apparaît nettement que les conditions météorologiques (pluviosité, durée de temps sec, ensoleillement) jouent un rôle

prépondérant dans les modes de déposition des métaux traces en milieu urbain. Par ailleurs, la saison peut avoir un rôle important notamment lors de la comparaison de données ayant des périodes de prélèvement différentes. Donc, les différences de flux totaux observées au sein de nos quatre sites peuvent être dues à un effet saisonnier (sauf pour la comparaison entre Paris et Fontainebleau).

Table 7 : Variations saisonnières des flux atmosphériques secs et humides de Cd, Cu, Pb et Zn ($\text{mg.saison}^{-1}.\text{m}^{-2}$) et des contributions du dépôt sec au dépôt total (valeurs entre parenthèse exprimées en pourcentage)

	Printemps	Eté	Automne	Hiver
Cd _{dry}	0.002 (65)	0.002 (78)	0.002 (75)	0.004 (90)
Cu _{dry}	0.17 (83)	0.12 (79)	0.11 (81)	0.13 (92)
Pb _{dry}	0.47 (81)	0.31 (84)	0.50 (89)	0.53 (94)
Zn _{dry}	0.55 (80)	0.62 (87)	0.68 (81)	0.72 (91)
Cd _{wet}	0.0013	0.0005	0.0008	0.0005
Cu _{wet}	0.034	0.031	0.024	0.011
Pb _{wet}	0.108	0.060	0.065	0.036
Zn _{wet}	0.141	0.093	0.164	0.072

CONCLUSION

La mesure en continu des flux atmosphériques secs et humides distinctement apparaît être une méthodologie essentielle pour l'étude des cycles bio-géochimiques métalliques en milieu urbain et pour mieux comprendre les processus gouvernant les retombées atmosphériques des métaux traces. En région parisienne, les flux atmosphériques totaux, secs et humides mesurés sur quatre sites présentent des variations temporelles importantes. Cette variabilité est à relier avec les conditions météorologiques (pluviométrie, ensoleillement) bien que l'influence de la direction et de la vitesse du vent n'a pu être clairement démontrée. Même si les flux métalliques

sont plus importants à proximité des sources polluantes urbaines majeures (Créteil), les ordres de grandeur des flux atmosphériques sont sensiblement équivalents sur l'ensemble de la région (Créteil, Chatou et Paris), mais surtout nettement supérieurs au milieu rural. Le site de Fontainebleau, le plus éloigné de Paris, peut être considéré comme un site péri - urbain ayant des flux inférieurs aux trois sites de mesures précédents. Les apports atmosphériques secs et humides sont quantitativement différents en fonction de l'élément métallique considéré : on retrouve $Zn > Pb > Cu > Cd$. Les flux atmosphériques secs sont constants au cours de l'année alors que les flux atmosphériques humides sont plus importants au printemps. En milieu urbain, le mode de déposition par voie sèche est le processus prédominant. En effet, le flux atmosphérique sec participe pour environ 80% au flux total pour les quatre métaux traces analysés. Cette connaissance d'un tel apport métallique particulière en centre ville est essentiel d'un point de vue gestion des stocks de pollution des surfaces urbaines. Par ailleurs, le suivi en continu de la composition métallique des retombées atmosphériques est nécessaire d'un point de vue environnemental du fait du caractère toxique de ces derniers. En effet, les métaux traces sont essentiellement présents sous forme dissoute dans les eaux de pluie, et sont facilement relargables des particules sèches ; ils peuvent ainsi présenter un caractère toxique majeur pour le milieu naturel.

REMERCIEMENTS

Les auteurs remercient le programme PIREN-Seine (CNRS GDR 1067) et le programme "Bassin Versant Urbain Expérimental du Marais" ainsi que l'Office National des Forêts pour la collecte d'échantillons de pluie.

REFERENCES

Bris F.-J., Garnaud S., Apperry N., Gonzalez A., Mouchel J.-M., Chebbo G. et Thévenot D.R. (1999) A street deposit sampling method for metal and hydrocarbon contamination assessment. *The Science of the Total Environment*, **sous presse**.

Chester R., Bradshaw G.F. et Corcoran P.A. (1994) Trace metal chemistry of the North Sea particulate aerosol ; concentrations, sources and sea water fates. *Atmospheric Environment* **28**, 2873-2883.

Chester R., Nimmo M., Murphy K.J.T. et Nicolas E. (1990) Atmospheric trace metals transported to the Western Mediterranean : data from a station on Cap Ferrat. Rapport "EROS 2000" (*European River Ocean System*), *Second Workshop sur le Nord-Ouest de la Mer Méditerranée*, Blanes, Espagne, 6-9 Février, 597-612.

Church T.M., Tramontano J.M., Scudlark J.R., Jickells T.D., Tokos J.J., Knap A.H. et JR, and Galloway J.N. (1984) The wet deposition of trace metals to the Western Atlantic ocean at the Mid-Atlantic coast and on Bermuda. *Atmospheric Environment* **18**, 2657-2664.

Dannecker W., Au M. et Stechmann H. (1990) Substance load in rainwater runoff from different streets in Hamburg. *The Science of the Total Environment* **93**, 385-392.

Dulac F., Buat-Menard P., Arnold M. et Ezat U. (1987) Atmospheric input of trace metals to the Western Mediterranean sea : 1. Factors controlling the variability of atmospheric concentrations. *Journal of Geophysical Research* **92**, 8437-8453.

Estèbe A. (1996) Impact de l'agglomération parisienne et de ses rejets de temps de pluie sur les concentrations en métaux des matières en suspension et des sédiments en Seine en période estivale. *Thèse de Doctorat, Université Paris XII – Val de Marne*, France, 244 pp. + annexes.

Fahrni H.P. (1991) Usines d'incinération des ordures ménagères et pollution atmosphérique : bilan actuel. *Pollution Atmosphérique Avril-Juin 1991*, 247-251.

Flament P. (1985) Les métaux traces associés aux aérosols atmosphériques : apports au milieu marin du littoral Nord-Pas de Calais. *Thèse de Doctorat, Université de Lille, France*, 189 pp + annexes.

Förster J. (1990) Roof runoff : a source of pollutants in urban storm drainage systems ?. Fifth International Conference on Urban Storm Drainage, Osaka (Japan), 469–474.

Galloway J.N., Thornton J.D., Norton S.A., Volchok H.L. et Mc Lean R.A.N. (1982) Trace metals in atmospheric deposition : a review and assessment. *Atmospheric Environment* **16**, 1677-1700.

Garnaud S., Mouchel J.-M., Chebbo G. et Thevenot D.R. (1999) Heavy metals in dry and wet atmospheric deposits in Paris district : comparison with urban runoff. *The Science of the Total Environment*, **sous presse**.

Golomb D., Ryan D., Eby N., Underhill J. et Zemba S. (1997) Atmospheric deposition of toxics onto Massachusetts bay — I. Metals. *Atmospheric Environment* **31**, 1349-1359.

Granier L. (1991) Apports atmosphériques en organochlorés à l'hydrosphère - Comparaison avec les métaux lourds. *Thèse de Doctorat, Université Paris VI*, 160 pp.

Greenberg R.R., Gordon G.E., Zoller W.H., Jacko R.B., Neuendorf D.W. et Yost K.J. (1978) Composition of particles emitted from the Nicosia Municipal Incinerator. *Environmental Science and Technology* **12**, 1329-1332.

Guieu C. (1991) Apports atmosphériques à la Méditerranée Nord-Occidentale. *Thèse de Doctorat, Université Paris VI, France*, 225 pp.

Harrison R.M. et Johnston W.R. (1985) Deposition fluxes of lead, cadmium, copper and polynuclear aromatic hydrocarbons (PAH) on the verges of a major highway. *The Science of the Total Environment* **46**, 121-135.

Hewitt C.N. et Rashed M.B. (1991) The deposition of selected pollutants adjacent to a major rural highway. *Atmospheric Environment* **25A**, 979-983.

Kaya G. et Tuncel G. (1997) Trace element and major ion composition of wet and dry deposition in Ankara, Turkey. *Atmospheric Environment* **31**, 3985-3998.

Koutrakis P. (1984) Physico-chimie de l'aérosol urbain : identification et quantification des principales sources par analyse multi-variable. *Thèse de Doctorat, Université Paris VII*, 124 pp. + annexes.

Kozak Z., Niecko J. et Kozak D. (1993) Precipitation of heavy metals in the Leczna-Wlodawa lake region. *The Science of the Total Environment* **133**, 183-192.

Lindberg S.E. et Turner R.R. (1988) Factors influencing atmospheric deposition, stream export, and landscape accumulation of trace metals in forested watersheds. *Water, Air, and Soil Pollution* **39**, 123-156.

Lovett G.M. (1994) Atmospheric deposition of nutrients and pollutants in N. America : an ecological perspective. *Ecol. Appl.* **4** , 629-650.

Maneux E., Grousset F.E., Buat-Menard P., Lavaux G., Rimmelin P. et Lapaquellerie Y. (1998) Temporal patterns of the wet deposition of Zn, Cu, Ni, Cd and Pb : the Arcachon lagoon (France). *Water, Air, and Soil Pollution*, 1-26.

Migon C., Journal B. et Nicolas E. (1997) Measurement of trace metal wet, dry and total atmospheric fluxes over the Ligurian sea. *Atmospheric Environment* **31**, 889-896.

Migon C., Morelli J., Nicolas E. et Copin-Montegut G. (1991) Evaluation of total atmospheric deposition of Pb, Cd, Cu and Zn to the Ligurian Sea. *The Science of the Total Environment* **105**, 135-148.

Ministère de l'Environnement (1992) Cartographie de la pollution industrielle : principaux rejets industriels (période 1989-1990). *Rapport du Service de l'Environnement industriel, Direction de l'Eau et de la Prévention des pollutions et des risques*, 90 pp.

Pacyna J.M. (1984) Estimation of the atmospheric emissions of trace elements from anthropogenic sources in Europe. *Atmospheric Environment* **18**, 41-50.

Pattenden N.J., Branson J.R. et Fisher E.M.R. (1982) Trace elements measurements in wet and dry deposition and airborne particulate at an urban site. *Deposition of Atmospheric Pollutants* H.-W. Georgii and J. Pankrath (eds.), 173-184.

Person A., Petit-Coviaux F., Le Moullec Y. et Festy B. (1993) Contribution des principales sources en métaux et métalloïdes à la pollution particulaire de l'agglomération parisienne. *Pollution Atmosphérique Juillet-Septembre 1993*, 75-88.

Revitt D.M., Hamilton R.S. et Warren R.S. (1990) The transport of heavy metals within a small urban catchment. *The Science of the Total Environment* **93**, 359-373.

Thibert S. (1994) Exportations naturelles et anthropiques des ions majeurs et des éléments nutritifs dans le bassin de la Seine : approches méthodologiques. *Thèse de Doctorat, Université Paris VI*, 199 pp.

Torseth K. et Semb A. (1997) Atmospheric deposition of nitrogen, sulfur and chloride in two watersheds located in southern Norway. *Ambio* **26**, 258-265.

Tripathi R.M., Ashawa S.C. et Khandekar R.N. (1993) Atmospheric deposition of Pb, Cd, Cu and Zn in Bombay, India. *Atmospheric Environment* **27B**, 269-273.

Ulrich E. et Williot B. (1993) Les dépôts atmosphériques en France de 1850 à 1990. *Rapport ONF - Ademe*, 154 pp.

Van Daalen J. (1991) Air quality and deposition of trace elements in the province of South-Holland. *Atmospheric Environment* **25A**, 691-698.

Vukmirovic Z., Marendic-Miljkovic J., Rajsic S., Tasic M. et Novakovic V. (1997) Resuspension of trace metals in Belgrade under conditions of drastically reduced emission levels. *Water, Air, and Soil Pollution* **93**, 137-156.

Zobrist J., Wersin P., Jaques C., Sigg L. et Stumm W. (1993) Dry deposition measurements using water as a receptor : a chemical approach. *Water, Air, and Soil Pollution* **71**, 111-130.

II.5 – PHYSICO-CHIMIE DES RETOMBÉES ATMOSPHERIQUES : ELEMENTS MAJEURS ET GRANULOMETRIE

II.5.1 – Problématique

L'analyse quantitative et qualitative précise des éléments majeurs (anions et cations) contenus dans les retombées atmosphériques est essentielle car ces composés sont des traceurs de qualité et permettent ainsi d'estimer le degré d'impact des émissions anthropiques (Chang *et al.*, 1997). En effet, il existe une relation directe entre les sources atmosphériques d'aérosols et la concentration de différentes espèces chimiques dans l'eau de pluie (Loÿe-Pilot et Morelli, 1988 ; Dulac *et al.*, 1987 ; Morelli *et al.*, 1983). Cette source d'information apparaît donc comme un complément important de la mesure des métaux traces dans un objectif d'identification de sources.

Dans le Bassin Parisien, les sources atmosphériques naturelles et anthropiques des éléments majeurs ont été relevés au cours du travail de Thibert (1994) :

- ⇒ *Chlorures* : la source océanique est forte, mais ils peuvent également provenir de l'incinération d'ordures ménagères (Zobrist *et al.*, 1993) et de matières plastiques ; la présence de chlorures peut également résulter des émissions automobiles depuis que l'essence contient du bromo - chlorure de plomb en tant qu'additif (Millet *et al.*, 1996).
- ⇒ *Nitrates* : ils sont issus essentiellement de la transformation chimique des oxydes d'azote NO_x produit majoritairement par les transports (70 % des rejets) ; la source naturelle de ces composés est mineure.
- ⇒ *Sulfates* : ils sont générés par les transformations du dioxyde de soufre SO₂ (Kulshrestha *et al.*, 1996) rejeté surtout par les centrales thermiques et l'industrie ; ces émissions ont été fortement réduites ces 20 dernières années.
- ⇒ *Sodium* : son origine dans les pluies est essentiellement marine, raison pour laquelle il sert de référence pour déterminer la part océanique des autres éléments majeurs ; il existe peut-être des sources urbaines qui émettent dans l'atmosphère du sodium induisant une sous-estimation de la part non-marine de ces composés.
- ⇒ *Ammonium* : le précurseur est NH₃ dont les sources majeures sont rurales (Stedman *et al.*, 1990 ; Chang *et al.*, 1997 ; Ulrich *et al.*, 1998) sauf à proximité de sites industriels de production ou d'utilisation de l'ammoniac.
- ⇒ *Potassium* : ce composé est retrouvé dans les engrais ; il provient également de la combustion de la biomasse et de la végétation (Cooper, 1980).
- ⇒ *Magnésium* : la source majeure de cet élément est naturelle.

⇒ *Calcium* : son origine est essentiellement terrigène ; les sources anthropiques majeures sont les plâtreries, les cimenteries, le trafic automobile et l'érosion du matériel urbain ; le calcium peut également provenir du transport atmosphérique à longue distance des poussières du Sahara (Loÿe-Pilot et Morelli, 1988 ; Millet *et al.*, 1996).

Dans les diverses études menées à travers le monde, la mesure des anions et des cations majeurs dans les retombées atmosphériques (eaux de pluie principalement) est motivée essentiellement par la compréhension et l'évaluation de l'impact des pluies acides sur l'environnement (végétation, rivières, lacs, mobilier urbain). Le caractère acide de l'eau de pluie se définit par rapport à la référence de pH 5,6 correspondant au pH d'une gouttelette d'eau en équilibre avec le CO₂ atmosphérique (Colin, 1997 ; Vong *et al.*, 1985) : une eau de pluie est dite "acide" quand son pH est inférieur à cette référence. L'acidité résulte généralement de la présence de l'acide sulfurique (H₂SO₄), de l'acide nitrique (HNO₃) et de divers acides organiques (Kaya et Tuncel, 1997). Ces acides sont formés à partir de polluants secondaires eux-mêmes issus de la transformation de précurseurs (polluants primaires) tels que NO₂, NO, SO₂ et NH₃. La formation et la dispersion de ces composés dépend fortement des conditions climatiques (température, ensoleillement, vent).

Les mesures d'éléments majeurs ont jusqu'alors essentiellement été entreprises dans les eaux de pluie (Grange et Deutsch, 1986 ; Thibert, 1994 ; Le Bihan *et al.*, 1993 ; Mateu *et al.*, 1996 ; Kaya et Tuncel, 1997 ; Poissant *et al.*, 1997 ; Kopacek *et al.*, 1997 ; Ulrich *et al.*, 1998), ou encore dans les brouillards urbains (Millet *et al.*, 1996 ; Joos et Baltensperger, 1991). De telles mesures sont rares en région parisienne (Thibert, 1994), mais sont acquises plus régulièrement en France notamment à travers le programme de recherche RENECOFOR, action menée par l'Office National des Forêts (Ulrich *et al.*, 1998).

II.5.2 – Caractérisation chimique des retombées atmosphériques

II.5.2.1 – Balance ionique

La balance ionique permet de vérifier les conditions d'électro-neutralité de l'échantillon analysé (retombée sèche ou retombée humide) et par conséquent reflète la bonne qualité des analyses (Losno *et al.*, 1991). Pour ce travail, la balance a été exprimée par un rapport des concentrations (en µeq.l⁻¹) (Σ anions) / (Σ cations), noté Ψ (Figure II.13). Les anions et les cations pris en compte dans le calcul sont respectivement : Cl⁻, NO₃⁻, HPO₄²⁻, SO₄²⁻, HCO₃⁻, H⁺, Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Mg²⁺ et Ca²⁺. Pour les échantillons de retombée humide (n = 16), $\Psi = 1,08 \pm 0,41$ et pour les retombées sèches (n = 17),

$\Psi = 1,19 \pm 0,26$; ces valeurs étant des moyennes \pm l'écart-type associé. Ces rapports indiquent une qualité d'analyse assez satisfaisante permettant une utilisation fiable des mesures effectuées. Dans la plupart des cas observés (Figure II.13), les échantillons présentent un déficit en cations (50 % des cas pour les retombées humides et 80 % pour les retombées sèches) notamment quand les concentrations ioniques sont fortes. Ce manque de cations peut provenir d'un problème survenu lors de l'analyse ou éventuellement d'une perte d'ion ammonium lors de l'échantillonnage par consommation bactérienne. Ce dernier est le cation majoritaire dans les échantillons atmosphériques de Paris et peut être une des causes du déficit observé. Par ailleurs, il peut y avoir dans certains cas un déficit anionique du fait de l'absence de mesure de certains éléments par la technique analytique (chromatographie ionique) employée tels que les fluorures, les nitrites, ou quelques acides organiques (Millet *et al.*, 1996 ; Négrel et Roy, 1998).

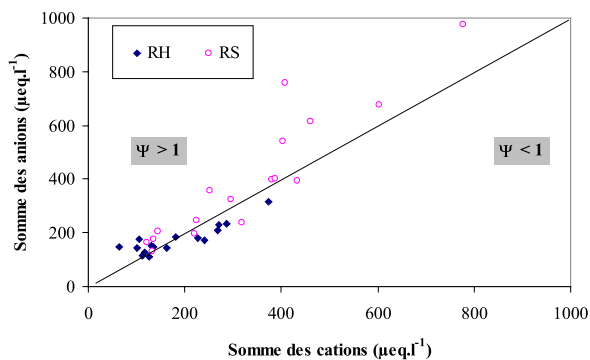


Figure II.13 : Balance ionique ($\Sigma_{\text{anions}} / \Sigma_{\text{cations}}$) des échantillons de retombées humides (RH) et sèches (RS) prélevés à Paris du 21/05/96 au 01/07/97, et droite théorique $\Psi = 1$

D'une manière générale, les balances ioniques obtenues sont satisfaisantes indiquant que la technique analytique de la chromatographie ionique permet une analyse fiable de la composition chimique d'une eau naturelle peu chargée en matériel particulaire. Le prélèvement de la pluie, événement par événement, présente l'intérêt d'éviter la perte de certains éléments majeurs, mais, pour des suivis longs, les échantillonnages hebdomadaires sont un bon compromis (Ulrich et al., 1998).

II.5.2.2 – Acidité des pluies

Durant ce travail, 29 échantillons de retombée humide ont été prélevés du 21/05/96 au 22/10/97. Ils sont composés le plus souvent de plusieurs événements pluvieux consécutifs. Les eaux de pluie parisienne sont acides (Figure II.14) : en effet, 30 % des échantillons ont un pH inférieur ou égal à 4, et seuls deux d'entre eux (7 %) présentent un pH supérieur à 5,6. Ces pourcentages sont

semblables à l'étude menée par le Laboratoire d'Hygiène de la Ville de Paris de Novembre 1984 à Avril 1985 sur des pluies individuelles collectées à Paris (Colin, 1997). La forte acidité des pluies à Paris est plus fréquente qu'en milieu rural : en effet, Maneux *et al.* (1998) n'ont observé que 6 % de leurs prélèvements d'eau de pluie avec un pH inférieur à 4 dans le bassin d'Arcachon (Gironde, France).

La Figure II.15 représente la relation entre les concentrations en anions ($\text{NO}_3^- + \text{SO}_4^{2-}$) et celles en cations ($\text{H}^+ + \text{Ca}^{2+} + \text{NH}_4^+$). La relation entre ces éléments est linéaire ce qui signifie que la balance ionique à Paris est principalement contrôlée par les espèces H_2SO_4 , HNO_3 , NH_4 et CaCO_3 comme sur d'autres sites (Kaya et Tuncel, 1997). Par ailleurs, sur les 15 échantillons de retombée humide considérés, le rapport des concentrations (exprimées en $\mu\text{eq.l}^{-1}$) $\text{SO}_4^{2-} / \text{NO}_3^-$ vaut $2,0 \pm 1,3$ (valeur moyenne \pm écart-type), et dans 80 % des cas ce rapport est supérieur à 1. Ainsi, l'acide sulfurique H_2SO_4 est l'acide qui contribue de façon prépondérante à l'acidité libre de l'eau de pluie à Paris devant l'acide nitrique HNO_3 comme cela a été observé à Taiwan (Chang *et al.*, 1997).

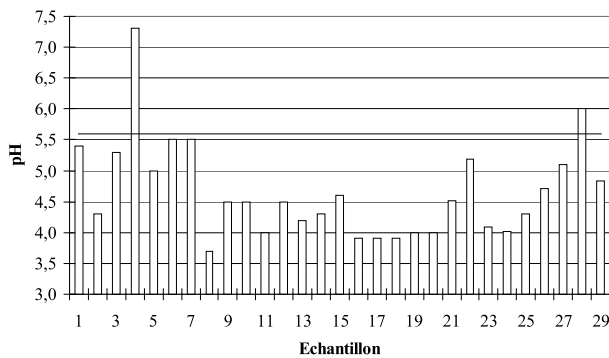


Figure II.14 : pH des 29 échantillons de retombée humide prélevés à Paris du 21/05/96 au 22/10/97

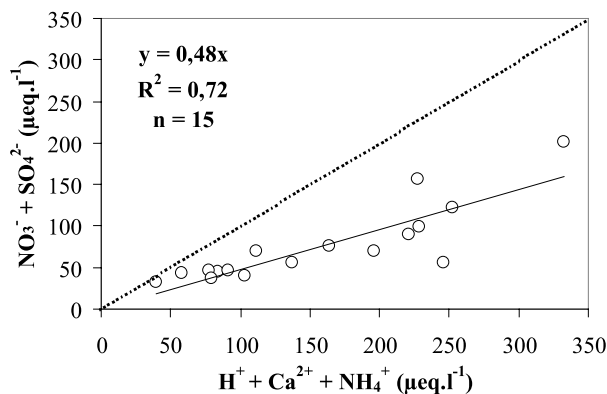


Figure II.15 : Relation entre les concentrations d'anions ($\text{NO}_3^- + \text{SO}_4^{2-}$) et de cations ($\text{H}^+ + \text{Ca}^{2+} + \text{NH}_4^+$) dans 15 échantillons de retombée humide prélevés à Paris du 21/05/96 au 22/10/97

La neutralisation de l'acidité de l'eau de pluie peut être estimée par le calcul d'un "facteur de neutralisation" (Chang *et al.*, 1997), les espèces acides étant principalement neutralisées par NH_3 et

CaCO_3 (Al Momani *et al.*, 1995 ; Kulshrestha *et al.*, 1996). Ces facteurs de neutralisation (NCF) sont calculés à l'aide de la formule suivante, où X est la concentration de l'ion étudié :

$$NCF(X) = \frac{[X]}{(\text{NO}_3^- + \text{SO}_4^{2-})}$$

Les valeurs moyennes (\pm écart-type) des NCF de l'ammonium, du calcium et du potassium sont respectivement de : $0,83 \pm 0,35$, $0,49 \pm 0,16$, et, $0,19 \pm 1,15$. L'acidité des pluies à Paris est donc principalement neutralisée par l'ammonium, suivi du calcium et du potassium.

A Paris, le pH des eaux de pluie est le plus souvent acide, acidité contrôlée principalement par les acides sulfurique et nitrique, et neutralisée par les sels d'ammonium et le carbonate de calcium. Cette acidité est caractéristique des villes fortement urbanisées (Förster, 1990), et joue un rôle dans la dégradation des surfaces urbaines et de la végétation.

II.5.2.3 – Concentrations ioniques dans les eaux de pluie

Dans la littérature, les unités utilisées pour exprimer les concentrations ioniques manquent d'homogénéité ; il existe trois unités principales que sont les mg.l^{-1} , les mole.l^{-1} et les eq.l^{-1} . Dans ce travail, les concentrations anioniques et cationiques seront exprimées en $\mu\text{mole.l}^{-1}$, unité convenant à la fois aux espèces solubles et insolubles.

Les concentrations anioniques (Figure II.16) et cationiques (Figure II.17) ont été mesurées à Paris durant 21 périodes d'échantillonnage de la pluie (les valeurs numériques et les dates des pluies correspondantes sont rassemblées dans l'Annexe II.7) du 21 Mai 1996 au 1^{er} Juillet 1997. Comme il a été dit précédemment, ces échantillons ne correspondent pas à un événement pluvieux isolé mais la plupart du temps à plusieurs pluies consécutives sur une certaine période de une à trois semaines. Ceci peut avoir comme conséquence un effet de lissage des concentrations anioniques et cationiques et rendre ces valeurs moins représentatives de la variabilité de la composition chimique des précipitations (Colin, 1997). Pour les échantillons 1 à 5, l'analyse des hydrogénocarbonates n'a pu être effectuée car le volume collecté était trop faible. L'échantillon de retombée humide n°3 (Figure II.16 et Figure II.17), correspondant à la période du 19/06/96 au 26/06/96, possède des concentrations ioniques très élevées. Cet échantillon est probablement sous une influence marine forte. Cependant, pour ne pas risquer d'introduire un biais dans les interprétations, cet échantillon n'a pas été pris en compte dans les différents calculs et résultats présentés ci-après.

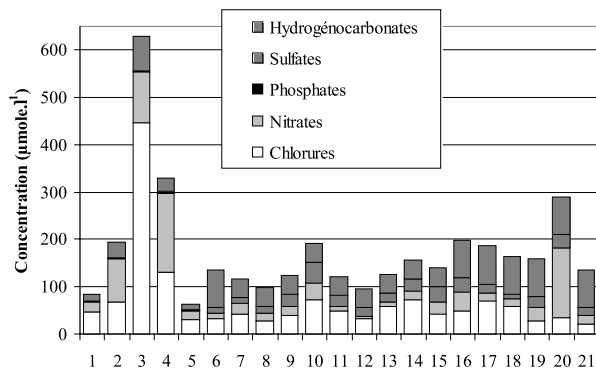


Figure II.16 : Concentrations en anions majeurs des pluies prélevées à Paris du 21/05/96 au 01/07/97

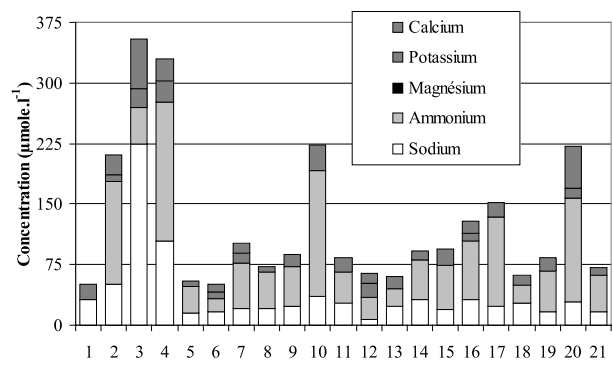


Figure II.17 : Concentrations en cations majeurs des pluies prélevées à Paris du 21/05/96 au 01/07/97

A Paris, comme pour les concentrations métalliques totales dans les eaux de pluie, les concentrations ioniques ont une variabilité significative d'un échantillon à un autre (Colin *et al.*, 1990 ; Chang *et al.*, 1997 ; Mateu *et al.*, 1996). Des rapports entre les valeurs maximales et minimales de 6, 26, 4, 17, 10, 3 et 7 ont été observés respectivement pour les chlorures, les nitrates, les sulfates, le sodium, l'ammonium, le potassium et le calcium. Les ions HPO_4^{2-} et Mg^{2+} ne sont présents qu'à l'état de traces dans les eaux de pluie de Paris et jouent donc un rôle mineur dans leur composition chimique. Le classement en fonction des concentrations moyennes décroissantes des éléments majeurs peut être fait pour l'ensemble des retombées humides parisiennes échantillonnées ($n = 21$) : pour les anions, on observe $\text{HCO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{HPO}_4^{2-}$; et, pour les cations, $\text{NH}_4^+ > \text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Mg}^{2+}$. Des modifications peuvent survenir si l'on s'intéresse à un événement particulier notamment en fonction des conditions météorologiques (Ezcurra *et al.*, 1991). La forme azotée N- NH_4 est prédominante devant la forme N- NO_3 , leurs concentrations moyennes étant respectivement 52 et 8 $\mu\text{mole.l}^{-1}$. Les concentrations assez élevées de chlorures, nitrates et sulfates sont associées au fait que l'acidité des pluies parisiennes est marquée (Flament, 1985).

En comparant ces résultats avec ceux rassemblés sur plusieurs sites de mesure à Paris par Thibert (1994), les concentrations de Cl^- et SO_4^{2-} ont fortement diminué, d'un facteur 2 à 4 (Tableau II.4) alors que la concentration de Na^+ est restée relativement identique (Tableau II.5). Le sodium étant considéré souvent comme traceur des aérosols marins (Thibert, 1994), ceci indique que l'influence marine est sensiblement constante à Paris.

Tableau II.4 : Concentrations moyennes de chlorures, de nitrates, de phosphates et de sulfates mesurées dans les eaux de pluie à Paris et relevées dans la littérature ($\mu\text{mole.l}^{-1}$)

Site	Type	Année	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	HPO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Référence
Paris	Urbain	1996-97	50	37	4	58	22	Cette étude (n = 4 à 20)
Fontainebleau	Péri-urbain	1996-97	20	22	–	–	13	ONF (n = 15)
Paris 3 ^{ème}	Urbain	1983-84	105	–	–	–	66	Thibert (1994)
Paris 4 ^{ème}		1982-83	130	–	–	–	89	
Paris 12 ^{ème}		1983-84	203	–	–	–	86	
Paris 14 ^{ème}		1982-83	121	–	–	–	86	
Versailles		1973-74	148	–	–	–	62	
Les Ulis	Urbain	1982	56	34	–	–	64	Grange et Deutsch (1986)
Maurepas			–	14	–	–	–	
Fontainebleau	Péri-urbain	1993-94	24	23	–	–	18	Ulrich <i>et al.</i> (1998)
France			57	22	–	–	21	
Pays Basque	Péri-urbain	1986-88	94	24	–	–	42	Ezcurra <i>et al.</i> (1991)
Athènes	Urbain	–	–	24	–	–	50	Dikaiakos <i>et al.</i> (1990)
Mexico	Urbain	1991-93	–	35	–	–	38	Bacz <i>et al.</i> (1997)
Ankara	Urbain	1993-94	16	19	–	–	21	Kaya et Tuncel (1997)
Massif Central	Rural	1994-95	19	26	–	–	23	Négrel et Roy (1998)
Norvège	Rural	1993-95	167	5	–	–	5	Torseth et Semb (1997) *
Méditerranée	Côtier	1992-94	486	73	–	–	80	Mateu <i>et al.</i> (1996)
Corse	Côtier	1981-85	99	33	–	–	52	Loÿe-Pilot et Morelli (1988)

* Valeurs médianes

Les concentrations ioniques mesurées à Fontainebleau (n = 15) durant la même période de prélèvement (1996-1997) ont été effectuées par l'Office National des Forêts (Annexe II.7). Ces analyses correspondent à des mesures faites sur des retombées humides strictes prélevées sur un pas de temps mensuel. Les concentrations ioniques sont (sauf pour le magnésium) inférieures aux valeurs déterminées à Paris, et plutôt caractéristiques d'un site rural tel que le Massif Central (Négrel et Roy, 1998). Ce phénomène est compréhensible pour les nitrates et les sulfates qui ont une origine essentiellement urbaine. Par contre, la forte concentration d'ammonium est plus surprenante du fait de son origine essentiellement agricole (Stedman *et al.*, 1990 ; Ulrich *et al.*, 1998). Ezcurra *et al.* (1991), au Pays Basque Espagnol, suggèrent également une origine anthropique à l'ammonium sans définir une source précise. A Paris, l'ammonium pourrait provenir de sources non locales par un transport à moyenne ou longue distance de gaz industriels. D'une façon générale, les eaux de pluie prélevées en milieu côtier ont des concentrations ioniques supérieures notamment pour les éléments ayant une origine marine et terrigène prédominante (Cl⁻, Na⁺, Mg²⁺, Ca²⁺).

Tableau II.5 : Concentrations moyennes de sodium, d'ammonium, de potassium, de magnésium et de calcium mesurées dans les eaux de pluie à Paris et relevées dans la littérature ($\mu\text{mole.l}^{-1}$)

Site	Type	Année	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Référence
Paris	Urbain	1996-97	28	67	14	nd	18	Cette étude (n = 4 à 20) ONF (n = 15)
Fontainebleau	Péri-urbain		17	30	2	2	11	
Paris 3 ^{ème}	Urbain	1983-84	40	–	–	–	–	Thibert (1994)
Paris 4 ^{ème}		1982-83	41	–	–	–	–	
Paris 12 ^{ème}		1983-84	48	–	–	–	–	
Paris 14 ^{ème}		1982-83	35	–	–	–	–	
Versailles		1973-74	45	–	–	–	–	
Les Ulis	Urbain	1982	–	47	–	–	–	Grange et Deutsch (1986)
Maurepas			–	14	–	–	–	
Fontainebleau	Urbain	1993-94	20	41	4	3	15	Ulrich <i>et al.</i> (1998)
France			50	37	4	7	17	
Pays Basque	Urbain	1986-88	65	48	–	16	44	Ezcurra <i>et al.</i> (1991)
Athènes	Urbain	–	–	22	–	16	69	Dikaiakos <i>et al.</i> (1990)
Mexico	Urbain	1991-93	–	76	–	2	17	Baez <i>et al.</i> (1997)
Ankara	Urbain	1993-94	13	43	2	5	47	Kaya et Tuncel (1997)
Massif Central	Rural	1994-95	14	–	6	3	15	Négrel et Roy (1998)
Norvège	Rural	1993-95	–	16	–	–	–	Torseth et Semb (1997) *
Méditerranée	Côtier	1992-94	274	–	12	51	115	Mateu <i>et al.</i> (1996)
Corse	Côtier	1981-85	75	–	19	10	65	Loÿe-Pilot et Morelli (1988)

* Valeurs médianes

De nombreuses études se sont intéressées au caractère saisonnier des concentrations ioniques (Baez *et al.*, 1997 ; Giroux *et al.*, 1997 ; Kaya et Tuncel, 1997 ; Stedman *et al.*, 1990), notamment au fait que les composés azotés présentent un cycle annuel marqué (Kopacek *et al.*, 1997). Le faible nombre de mesures faites sur le site de Paris par saison (1 à 7 échantillons suivant l'élément considéré) ne permet pas une analyse statistique très précise. C'est pourquoi des calculs de moyennes ont été réalisées pour 7 éléments (Figure II.18). Pour les chlorures, les sulfates, et tous les cations, il n'apparaît pas de variation saisonnière significative, les concentrations étant voisines d'une saison à l'autre. Par contre, dans le cas des nitrates, les concentrations au printemps et en été sont supérieures d'un facteur 2 à celles de l'automne et de l'hiver. Kopacek *et al.* (1997) ont mesuré des concentrations plus élevées en hiver et au printemps ; les conditions météorologiques sont sans doute à l'origine de cette différence de résultats, les facteurs explicatifs du cycle des composés azotés étant la température qui favorise les transformations des NO_x, ou encore la présence d'une couche d'inversion de température (Kopacek *et al.*, 1997).

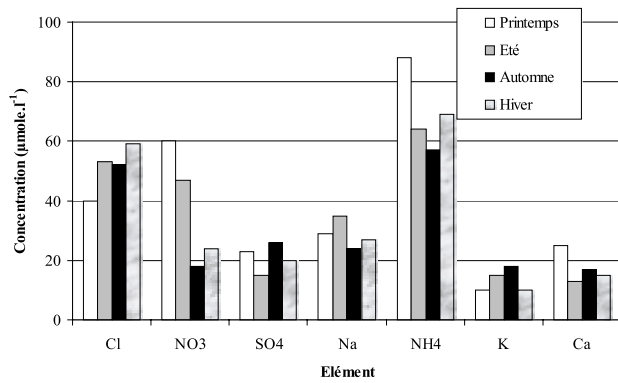


Figure II.18 : Evolution saisonnière des concentrations moyennes de Cl , NO_3^- , SO_4^{2-} , Na^+ , NH_4^+ , K^+ et Ca^{2+} dans les eaux de pluie prélevées à Paris du 21/05/96 au 01/07/97 (valeurs moyennes)

Un intérêt majeur de la mesure de la composition ionique des eaux de pluie est la possibilité de déterminer l'origine de plusieurs composés, et notamment d'identifier des sources d'émissions polluantes en milieu urbain. Cette information peut être utile dans le cas de relation forte entre des ions majeurs et des métaux traces. Cette identification des origines repose sur des calculs de rapports ioniques ou de contributions marines (Colin, 1997 ; Stedman *et al.*, 1990 ; Millet *et al.*, 1996). Si l'on considère le modèle de Brewer qui utilise le sodium comme élément de référence (Colin, 1997), il est possible de déterminer le pourcentage de chlorures et de sulfates issus de la source marine (notée "m") et des sources anthropiques (dites non-marines et notées "nm"). Le principe de calcul est simple :

$$\Rightarrow \text{cas les chlorures : } [Cl]_{nm} = [Cl]_{total} - [Cl]_m \text{ où } [Cl]_m = 1,13[Na]$$

$$\Rightarrow \text{cas les sulfates : } [SO_4]_{nm} = [SO_4]_{total} - [SO_4]_m \text{ où } [SO_4]_m = 0,12[Na]$$

Les contributions non marines de chlorures et de sulfates ont été calculées pour le site de Paris ($n = 20$) et de Fontainebleau ($n = 10$ à 15), et également à partir de données présentées par Thibert (1994) (Tableau II.6). Concernant les sulfates, la contribution non marine est majeure (supérieure à 90 %) et identique à Paris et à Fontainebleau. Le cas des chlorures est différent. A Paris, la contribution non marine a nettement baissé depuis les années 1980, indiquant une diminution des émissions anthropiques sur Paris en 15 ans, probablement reliée au traitement des fumées des usines d'ordures ménagères qui sont des sources urbaines souvent citées (Millet *et al.*, 1996 ; Zobrist *et al.*, 1993). Cette hypothèse est renforcée par le fait que les contributions non marines de Fontainebleau sont encore plus faibles (18 % en moyenne). Ainsi, les ions chlorures d'origine non marine peuvent sans doute être considérés comme traceurs "relatifs" des émissions d'UIOM au niveau de la région parisienne.

Tableau II.6 : Contributions moyennes non marines de chlorures et de sulfates dans les eaux de pluie à Paris et dans la littérature (exprimées en pourcentage)

Site	Année	n	Cl ⁻ nm	SO ₄ ²⁻ nm	Référence
Paris	1996-97	20	37	92	Cette étude
Fontainebleau	1996-97	10 à 15	18	91	ONF
Paris 3 ^{ème}	1983-84	–	57	96	Thibert (1994)
Paris 4 ^{ème}	1982-83	–	64	97	
Paris 12 ^{ème}	1983-84	–	73	97	
Paris Montsouris	1982-83	–	67	98	
Versailles	1973-74	–	66	96	

L'étude des corrélations inter - ions majeurs (Tableau II.7) permet d'affiner cette recherche de sources communes (Ezcurra *et al.*, 1991 ; Giroux *et al.*, 1997 ; Kaya et Tuncel, 1997 ; Kulshrestha *et al.*, 1996 ; Mateu *et al.*, 1996 ; Stedman *et al.*, 1990). Les anions et les cations majeurs sont de façon peu marquée corrélés négativement avec la hauteur de pluie.

Tableau II.7 : Coefficients de corrélation linéaire (R) entre les ions majeurs dans les eaux de pluie prélevées à Paris (les concentrations ioniques sont en $\mu\text{mole.l}^{-1}$ et la hauteur totale d'eau précipitée H_{tot} est en mm)

Elément	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Ca ²⁺
Cl ⁻	1						
NO ₃ ⁻	0,5	1					
SO ₄ ²⁻	0,8	0,5	1				
Na ⁺	0,9	0,6	0,8	1			
NH ₄ ⁺	0,0	0,7	0,4	0,2	1		
K ⁺	0,7	0,5	0,5	0,7	0,2	1	
Ca ²⁺	0,7	0,8	0,8	0,8	0,8	0,4	1
H_{tot}	- 0,3	- 0,4	- 0,8	- 0,4	- 0,4	- 0,5	- 0,4

D'autres corrélations intéressantes sont énumérées ci-après :

⇒ NO₃⁻ et SO₄²⁻ sont peu corrélés indiquant une co-émission faible des précurseurs SO₂ et NO_x à Paris (Bacz *et al.*, 1997).

⇒ Les relations entre SO₄²⁻ et le groupe (Na⁺ et Ca²⁺) apparaissent plus fortes qu'avec NO₃⁻. D'après Ezcurra *et al.* (1991), il s'agirait d'une différence de comportement de ces deux ions. Les sulfates auraient plusieurs origines (marine et tellurique) tandis que les nitrates seraient liés à la présence d'ammonium.

⇒ La forte corrélation entre Na⁺ et Cl⁻ traduit la source marine d'une partie des sels majeurs.

⇒ Les éléments Na⁺ et Ca²⁺ sont reliés significativement avec tous les éléments (sauf K⁺ pour Ca²⁺ et NH₄⁺ pour Na⁺). Des relations fortes avec des éléments essentiellement anthropiques suggèrent qu'il existerait des sources urbaines de Na⁺ et de Ca²⁺ comme

l'avait soupçonné Thibert (1994) dans le cas du sodium. A Paris, le calcium pourrait provenir de l'érosion du matériel urbain (bâtiments) ou d'aérosols terrigènes locaux.

⇒ La forme NH_4Cl n'est pas la forme prédominante de Cl^- , ni de NH_4^+ dans les eaux de pluie à Paris du fait d'une absence de corrélation entre ces deux éléments (Kaya et Tuncel, 1997).

II.5.2.4 – Cas particulier des retombées sèches

L'interprétation des analyses de cations et d'anions dans les échantillons de retombées sèches est délicate. En effet, les particules qui se déposent par temps sec ont été récoltées dans de l'eau milli-Q, solubilisant une partie d'entre elles et une partie ou totalité des sels qu'elles contiennent. La grande difficulté est de savoir la quantité de sel de chaque élément qui s'est effectivement solubilisé par rapport à la teneur totale, car les mesures ont uniquement été effectuées sur la fraction dissoute. La solubilité des divers ions dépend essentiellement du pH de la solution, du type de particules avec lesquels les éléments sont associés dans l'atmosphère (Al Momani *et al.*, 1995 ; Chester *et al.*, 1993) et de l'abondance de matériel terrigène (Kaya et Tuncel, 1997). Les éléments ioniques sont plus solubles quand ils sont issus d'aérosols urbains (Kaya et Tuncel, 1997). Les pH des échantillons de retombée sèche collectés à Paris sont en moyenne de $5,9 \pm 0,9$ ($n = 35$) avec une plage variant de 3,6 à 7,2. Seulement 9 échantillons sur 35 ont un pH inférieur ou égal à la référence de neutralité ($\text{pH} = 5,6$). Par ailleurs, les périodes d'échantillonnage ont été supérieures ou égales à la semaine favorisant ainsi la solubilisation des sels. Pour ces différentes raisons, la solubilité de différents éléments tels que Na^+ , K^+ , Cl^- , NO_3^- et SO_4^{2-} peut être considérée comme totale, alors que d'autres sels comme le carbonate de calcium ou les sels de magnésium ne sont certainement que partiellement dissous. Malgré tout, pour mieux intégrer toutes ces incertitudes sur la solubilité de plusieurs éléments, mais également les différences de volume d'échantillon et de durée de prélèvement, les résultats ont été exprimé en flux ($\mu\text{mole}\cdot\text{j}^{-1}$ sachant que la surface collectrice est de $0,066 \text{ m}^2$) (Annexe II.8). En se basant sur les flux moyens mesurés sur l'ensemble des échantillons de retombées sèches ($n = 30$), on observe $\text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{HCO}_3^- > \text{NO}_3^- > \text{HPO}_4^{2-}$ et $\text{NH}_4^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Mg}^{2+}$ (Figure II.19 et Figure II.20). Pour les cations, ce classement est peu différent des eaux de pluie avec cependant une plus grande abondance de particules de CaCO_3 et des autres sels de calcium (Zobrist *et al.*, 1993). Les chlorures et les sulfates deviennent prédominants, les sulfates étant deux fois plus abondant que les nitrates. Les ions HPO_4^{2-} , K^+ et Mg^{2+} sont toujours minoritaires dans la balance ionique des retombées sèches.

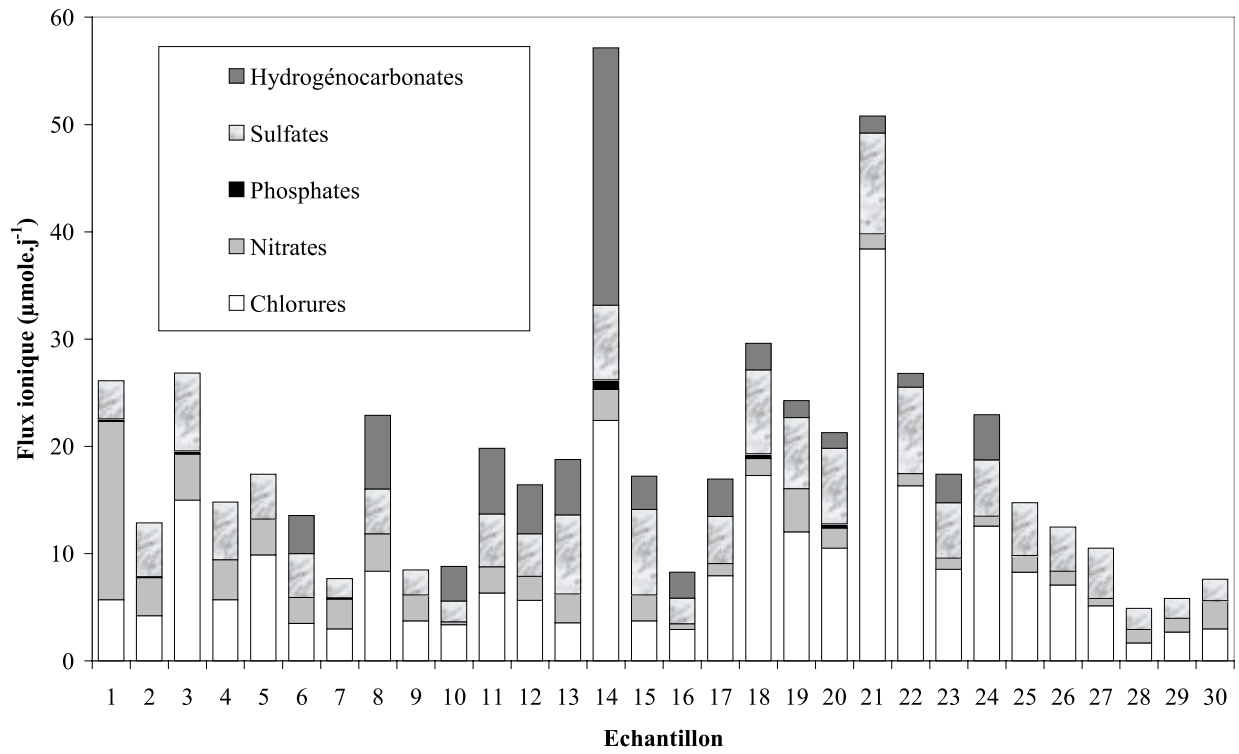


Figure II.19 : Flux de chlorures, de nitrates, de phosphates, de sulfates et d'hydrogénocarbonates dans les échantillons de retombées sèches prélevés à Paris du 29/05/96 au 01/07/97

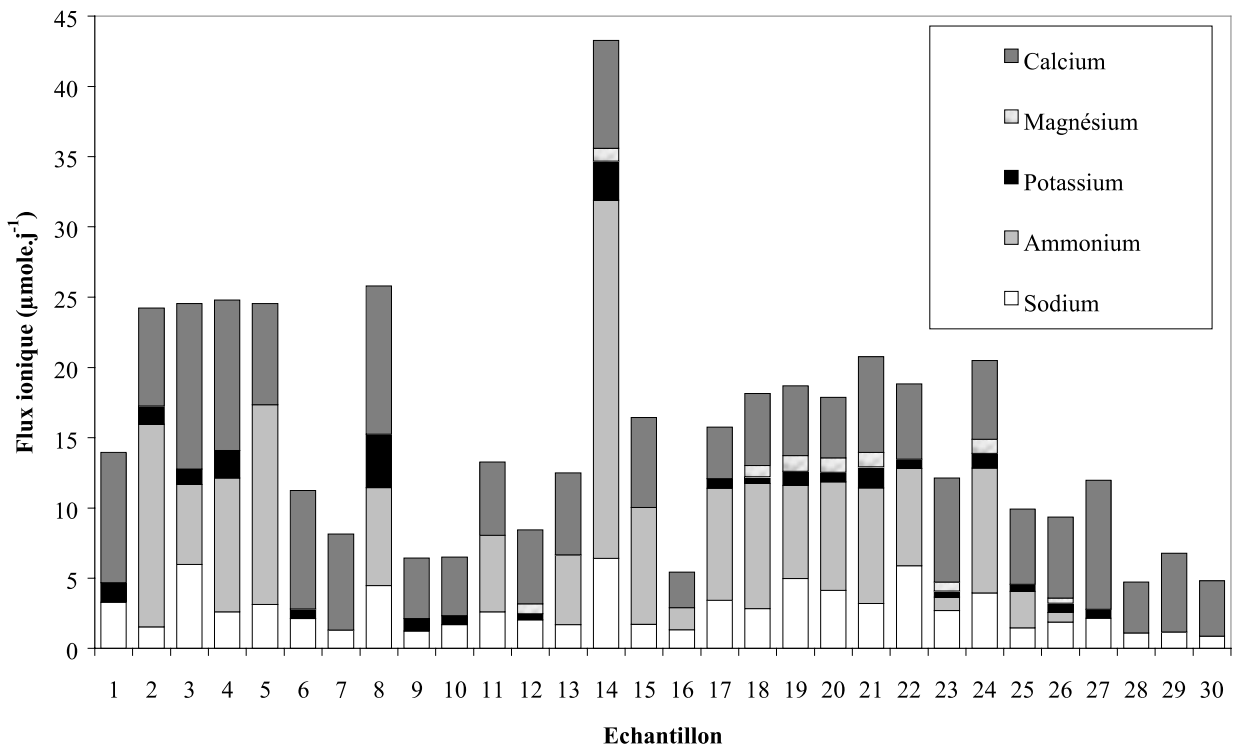


Figure II.20 : Flux de sodium, d'ammonium, de potassium, de magnésium et de calcium dans les échantillons de retombées sèches prélevés à Paris du 29/05/96 au 01/07/97

La variabilité temporelle des flux ioniques est importante, les rapports entre les valeurs maximales et minimales variant de 3 à 64. Les variations les plus fortes sont observées pour les composés azotés NH_4^+ et NO_3^- (cas identique aux eaux de pluie), les chlorures et les hydrogénocarbonates. Pour les chlorures, les sulfates et l'ammonium, ces fortes variations peuvent s'expliquer par une évolution saisonnière marquée. En effet, leurs concentrations en automne et hiver sont beaucoup plus fortes que le reste de l'année (Figure II.21). Durant cette période de l'année, il y a donc une production plus importante à Paris d'aérosols contenant des sels de chlorures, de sulfates et d'ammonium. Les sources probables sont les industries (par transport à moyenne ou longue distance) et le chauffage (SO_2) dont l'usage est plus important durant cette période de l'année.

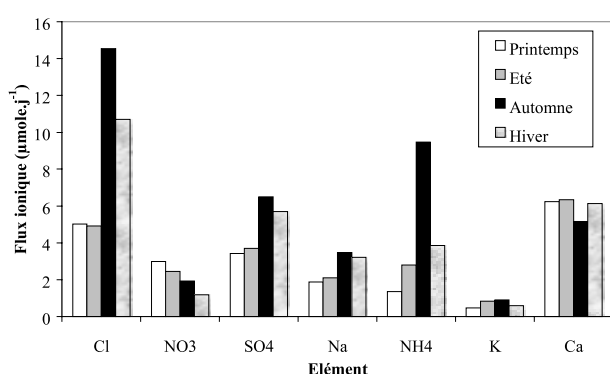


Figure II.21 : Evolution saisonnière des flux moyens de Cl, de NO_3^- , de SO_4^{2-} , de Na^+ , de NH_4^+ , de K^+ et de Ca^{2+} dans les échantillons de retombées sèches prélevés à Paris du 29/05/96 au 01/07/97 (valeurs moyennes calculées sur 3 à 10 mesures)

II.5.2.5 – Flux ioniques secs, humides et totaux

Les flux atmosphériques secs, humides et totaux des différents ions pour les sites de Fontainebleau et Paris ont été calculés de la même façon que les métaux traces (paragraphe II.4 de ce chapitre), à savoir à l'échelle annuelle. Les flux sont exprimés en $\text{mmole.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$: ils correspondent à la somme des quantités (en mole.m^{-2}) apportées par un type de retombée (sèche, humide ou les deux), divisée par la durée totale de collecte et multipliée par 365 (pour ramener à 1 an). Les flux ioniques secs, humides et totaux mesurés à Paris sont comparables à d'autres études récentes réalisées en milieu urbain pour les éléments ayant une origine urbaine majeure (Zobrist *et al.*, 1993 ; Kaya et Tuncel, 1997 ; Torfs et Van Grieken, 1997 ; Kulshrestha *et al.*, 1996) (Tableau II.8 à Tableau II.10). Les flux ioniques totaux semblent constants depuis une quinzaine d'années à Paris : en effet, d'après les résultats de Thibert (1994), seuls les flux totaux de SO_4^{2-} ont légèrement diminué.

Tableau II.8 : Flux atmosphériques totaux d'anions et de cations majeurs (valeurs moyennes en $\text{mmole.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$)

Site	Type	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	HPO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Référence
Paris	Urbain	72	28	38	0,6	427	28	55	6	2	43	Ce travail
Fontainebleau	Péri-urbain	19	19	11	–	–	15	22	4	2	9	ONF
Paris 3 ^{ème}	Urbain	68	25	43	–	–	26	–	4	8	77	Thibert (1994)
Paris 4 ^{ème}		84	30	57	–	–	26	–	17	5	56	
Paris 12 ^{ème}		132	27	55	–	–	31	–	3	9	58	
Paris 14 ^{ème}		77	30	54	–	–	22	–	16	6	42	
Versailles		98	32	41	–	–	30	–	4	6	35	
Turquie	Urbain	12	10	17	–	–	7	19	2	5	104	Kaya et Tuncel (1997)
Italie	Urbain	208	44	55	–	–	177	–	18	16	133	Torfs et Van Griecken (1997)
Espagne	Urbain	348	21	39	–	–	416	–	16	42	91	
France	Urbain	30	14	8	–	–	14	1	3	2	17	Ulrich et Williot (1993) @
		1 388	190	465			596	161	128	367	269	
France	Rural	15	1	17	–	–	14	2	2	1	6	Ulrich et Williot (1993) @
		1 228	224	148			1 080	311	100	125	118	
Norvège	Rural	437	127	19	–	–	–	–	–	–	–	Torseth et Semb (1997) *

* Valeurs médianes ; @ Fourchette min - max des valeurs mesurées en France

Tableau II.9 : Flux atmosphériques humides d'anions et de cations majeurs (valeurs moyennes en $\text{mmole.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$)

Site	Type	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	HPO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Référence
Paris	Urbain	26	16	12	0,2	44	14	32	2	nd	10	Ce travail
Fontainebleau	Péri-urbain	14	16	9	–	–	12	21	2	1	5	ONF
Turquie	Urbain	6	6	9	–	–	2	10	1	1	7	Kaya et Tuncel (1997)
Italie	Urbain	161	29	44	–	–	140	–	13	19	86	Torfs et Van Griecken (1997)
Espagne	Urbain	255	7	25	–	–	192	–	8	22	57	
France	–	8	5	11	–	–	2	2	1	1	3	Ulrich et Williot (1993) @
		166	65	62			198	87	15	16	40	
Norvège	Rural	423	114	18	–	–	–	–	–	–	–	Torseth et Semb (1997) *

* Valeurs médianes ; @ Fourchette min - max des valeurs mesurées en France

Tableau II.10 : Flux atmosphériques secs d'anions et de cations majeurs (valeurs moyennes en $\text{mmole.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$)

Site	Type	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	HPO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Référence
Paris	Urbain	46	12	26	0,4	383	14	23	4	2	33	Ce travail
Fontainebleau	Péri-urbain	5	3	2	–	–	3	1	2	1	4	ONF@
Suisse	Urbain	14	13	21	–	–	6	18	2	3	15	Zobrist <i>et al.</i> (1993)
Turquie	Urbain	6	4	8	–	–	5	9	1	4	97	Kaya et Tuncel (1997)
Italie	Urbain	47	15	11	–	–	37	–	5	7	47	Torfs et Van Griecken (1997)
Espagne	Urbain	93	14	15	–	–	224	–	8	20	34	
Inde	Urbain	11	4	6	–	–	3	4	9	8	17	Kulshrestha <i>et al.</i> (1996)
Norvège	Rural	14	13	1	–	–	–	–	–	–	–	Torseth et Semb (1997) *

* Valeurs médianes ; @ Les valeurs concernant Fontainebleau ont été calculées par différence (total - humide)

D'après les contributions marines calculées au paragraphe II.5.2.3, il apparaît que les sources d'émissions anthropiques des chlorures ont diminué. Dans le cas des chlorures, du sodium, du magnésium et du calcium, dont les origines sont principalement marine et terrigène, les conditions particulières de chaque site de prélèvement (proximité de l'océan par exemple) déterminent l'importance de chaque flux. Par ailleurs, les flux secs et humides d'ammonium sont plus forts à Paris que dans plusieurs villes d'Europe, et surtout qu'à Fontainebleau. Les émissions d'ammoniac dans l'atmosphère sont très importantes aux Pays-Bas (nord-est de la France) (Buijsman *et al.*, 1987). La direction des vents arrivant sur Paris est fréquemment de direction nord-est suggérant qu'un transport à longue distance d'aérosol contenant des sels d'ammonium pourrait exister. L'utilisation de rétro-trajectoires pour des périodes caractéristiques permettrait de confirmer cette hypothèse. Le cas du calcium est intéressant car les flux atmosphériques totaux mesurés à Paris sont nettement plus élevés qu'à Fontainebleau (facteur 4). Cette différence provient donc de l'apport par voie sèche de sels de calcium et l'érosion du mobilier urbain (bâtiments). D'une manière générale, les flux ioniques mesurés à Fontainebleau sont plus faibles qu'à Paris, notamment dans le cas des flux secs. Ce phénomène appuie le fait que le dépôt d'éléments traces à Paris par voie sèche est déterminant dans leur cycle géochimique.

Afin d'étudier la variabilité des flux atmosphériques des différents composés ioniques, des flux journaliers ont été calculés à partir des échantillons dont la période de prélèvement varie de 1 à 4 semaines (Annexe II.9). Les représentations de l'évolution temporelle des flux atmosphériques secs et humides n'a été faite que pour 6 ions (Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, Na⁺, NH₄⁺) car les autres ions ne présentent pas des séries de mesure suffisamment longues pour faire des interprétations sérieuses

(concentrations très faibles) (Figure II.22). Pour le calcium, les représentations n'ont pas été réalisées du fait des incertitudes trop importante sur la solubilité des sels de calcium qui faussent la représentativité des flux secs. En effet, les facteurs explicatifs de la variabilité des flux de cet élément pourrait être uniquement dus à la solubilité variable de ces sels en fonction des caractéristiques de l'échantillon (pH, abondance du matériel particulaire, origine, ...).

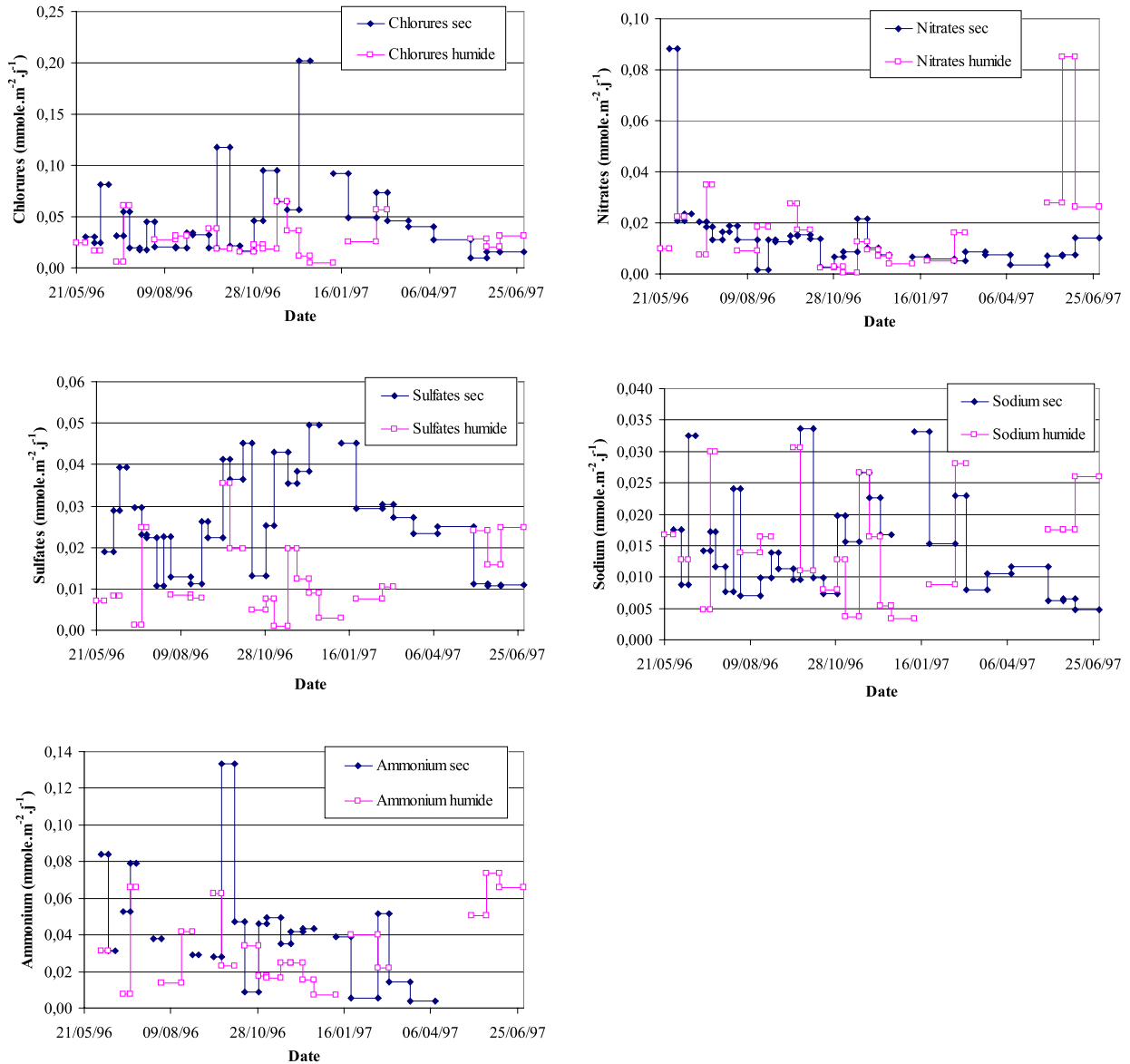


Figure II.22 : Evolution des flux atmosphériques secs et humides de chlorures, de nitrates, de sulfates, de sodium et d'ammonium à Paris du 21/05/96 au 01/07/97

Quel que soit l'ion considéré, les flux secs et humides présentent des variations temporelles significatives. En fonction de la période d'échantillonnage considérée, les flux atmosphériques secs et humides des différents éléments ioniques n'évoluent pas de façon similaire, rendant difficile l'interprétation à l'échelle hebdomadaire. Les flux présentent parfois des pics qui sont trop rares pour

être reliés à d'autres paramètres, notamment les facteurs météorologiques (hauteur des précipitations, ensoleillement, direction et vitesse des vents, ...).

Il paraît donc préférable d'analyser la variabilité des flux atmosphériques secs et humides des composés ioniques à une plus grande échelle temporelle. C'est la raison pour laquelle ces derniers ont été évalués sur une base de 90 jours en respectant le découpage des saisons : ils correspondent à la somme des quantités (en mole.m⁻²) apportées par un type de retombée (sèche, humide ou les deux), divisée par la durée totale de collecte pendant la saison considérée, le tout multiplié par 90 pour ramener à 1 saison complète. La Figure II.23 et la Figure II.24 représentent les évolutions saisonnières des flux atmosphériques humides et secs des chlorures, des nitrates, des sulfates, du sodium et de l'ammonium.

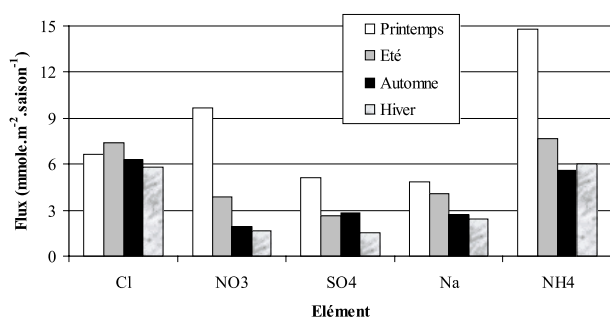


Figure II.23 : Evolution saisonnière des flux humides de chlorures, de nitrates, de sulfates, de sodium, et d'ammonium à Paris du 29/05/96 au 01/07/97 (valeurs calculées sur l'ensemble de la saison)

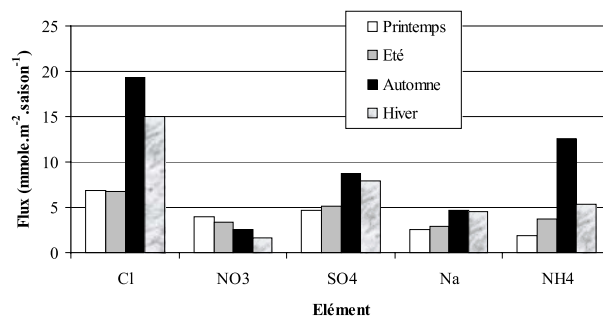


Figure II.24 : Evolution saisonnière des flux secs de chlorures, de nitrates, de sulfates, de sodium et d'ammonium à Paris du 29/05/96 au 01/07/97 (valeurs calculées sur l'ensemble de la saison)

Concernant les flux atmosphériques humides, seuls les composés azotés (NO_3^- et NH_4^+) présentent une évolution au cours de l'année, les autres éléments ayant des flux sensiblement constants. En effet, au cours du printemps, on assiste à une augmentation d'un facteur 2 à 3 des flux. Or, lors de cette saison, la pluviosité journalière a été la plus forte, de 2,6 mm.j⁻¹. La retombée atmosphérique humide des composés azotés est nettement influencée par la quantité d'eau, observation déjà faite en milieu urbain par Kaya et Tuncel (1997).

Dans le cas des flux atmosphériques secs, les évolutions des composés ioniques sont différentes. Durant la période hivernale (automne et hiver), les flux secs de sulfates sont légèrement plus élevés (facteur 2). A cette saison, les émissions de SO_2 augmentent (remise en route du chauffage), l'oxydation de SO_2 en SO_4^{2-} et le lessivage de SO_4^{2-} sont plus faibles (faible pluviosité journalière, à savoir 0,69 mm.j⁻¹) : ces facteurs peuvent être responsables de cette augmentation des flux secs (Xu *et al.*, 1997). Toujours à ces saisons (automne + hiver), les flux secs de chlorures

augmentent nettement, tout comme ceux de l'ammonium en automne. Les excès de ces deux éléments peuvent être attribués à des émissions de gaz (HCl) ou d'aérosols contenant des quantités importantes de NH_4Cl (Zobrist *et al.*, 1993). L'acide chlorhydrique sous forme gazeuse est reconnu comme étant produit par des usines d'incinération (Johnson *et al.*, 1987) dont l'impact apparaît déjà évident pour les métaux traces. Par ailleurs, d'après de nombreux auteurs (Xu *et al.*, 1997 ; Bacz *et al.*, 1997 ; Kopacek *et al.*, 1997), les conditions météorologiques sont également un facteur clé dans les changements saisonniers des flux de composés ioniques. Comme pour l'analyse de l'origine éventuelle des éléments métalliques, cette composante météorologique est très difficile à relier avec les comportements saisonniers des ions du fait d'un milieu urbain très perturbé.

En étudiant les apports atmosphériques secs et humides des différents composés ioniques, l'estimation de la contribution de la retombée sèche au dépôt total fait apparaître des résultats intéressants (Tableau II.11). Les participations du dépôt sec ont été calculés à partir des flux atmosphériques moyens annuels (Tableau II.8 et Tableau II.10). Il ressort trois groupes d'éléments avec des modes de déposition différents en milieu urbain :

- ⇒ les chlorures, les sulfates, les phosphates, les hydrogénocarbonates, le potassium, le magnésium et le calcium ont un mode de déposition sec majoritaire ;
- ⇒ les composés azotés sont essentiellement transportés par la pluie ;
- ⇒ le sodium pour lequel les deux modes de déposition sont équivalents à Paris.

Tableau II.11 : Contribution moyenne des flux de dépôt sec au flux de dépôt total (valeur en pourcentage)

Elément	Type	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	HPO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Référence
Paris	Urbain	64	43	68	63	90	51	42	66	100	77	Ce travail
Fontainebleau	Péri-urbain	26	16	18	-	-	20	5	50	50	44	ONF
Turquie	Urbain	50	40	45	-	-	71	47	50	78	93	Kaya et Tuncel (1997)
Italie	Urbain	23	34	19	-	-	21	-	28	27	35	Torfs et Van Grieken (1997)
Espagne	Urbain	27	67	37	-	-	54	-	50	47	37	
Norvège	Rural	3	10	5	-	-	-	-	-	-	-	Torseth et Semb (1997)

Cependant, la contribution de tel ou tel mode de dépôt varie nettement d'une période de prélèvement à une autre. En effet, les gammes de variation de la contribution des flux de dépôt sec au dépôt total, dans le cas de la ville de Paris, sont les suivantes :

- ⇒ chlorures : 25 à 95 % (n = 18) ;
- ⇒ nitrates : 8 à 73 % (n = 18) ;

- | | |
|-----------------------------------|--|
| ⇒ sulfates : 31 à 96 % (n = 18) ; | ⇒ hydrogénocarbonates : 81 à 98 % (n = 11) ; |
| ⇒ sodium : 16 à 81 % (n = 18) ; | ⇒ ammonium : 12 à 87 % (n = 13) ; |
| ⇒ potassium : 20 à 90 % (n = 5) ; | ⇒ calcium : 52 à 98 % (n = 18). |

Par ailleurs, les contributions du dépôt sec en milieu urbain sont nettement plus importantes qu'en milieu rural traduisant ainsi une forte production de particules et de gaz par les sources anthropiques urbaines. En effet, Torseth et Semb (1997) ont trouvé en Norvège des contributions faibles du dépôt sec, la pluie transportant la quasi totalité des éléments ioniques. Le site de Fontainebleau paraît être un site plutôt péri-urbain c'est-à-dire un intermédiaire entre les milieux urbain et rural du fait d'une contribution faible du dépôt sec pour des éléments émis par la ville (NO_3 et SO_4 notamment).

II.5.2.6 - Conclusions

Les flux et les concentrations anioniques et cationiques des retombées sèches et humides présentent une variabilité temporelle significative, les phosphates et le magnésium étant les ions minoritaires dans les retombées atmosphériques à Paris. Par ailleurs, les nitrates, les chlorures, les sulfates et dans une moindre mesure l'ammonium ont des concentrations qui varient en fonction de la saison. Les nitrates possèdent des concentrations plus fortes dans les eaux de pluie au printemps probablement en relation avec les conditions météorologiques, tandis que les flux secs de chlorures et de sulfates sont nettement plus élevés en automne / hiver en relation avec des émissions anthropiques (chauffage urbain, industries). La forme ammoniacale de l'azote est prédominante devant la forme nitrate, indiquant qu'il existe probablement une source urbaine d'aérosols contenant des sels d'ammonium, le transport à moyenne ou longue distance ne pouvant expliquer entièrement les concentrations mesurées. Les différentes corrélations inter-éléments et rapports ioniques suggèrent que les concentrations ioniques mesurées à Paris sont typiques d'un centre ville fortement urbanisé.

D'une manière similaire, les flux atmosphériques secs, humides et totaux des différents ions sont très variables dans le temps, variabilité difficile à expliquer précisément, les éléments ayant des comportements différents. Les flux humides des composés azotés sont plus forts au printemps, ces derniers étant liés à la hauteur d'eau. Pour les chlorures et les sulfates, les flux secs sont plus élevés en automne / printemps pour les raisons citées au

paragraphe ci-dessus. La comparaison des modes de déposition préférentielle en milieu urbain fait apparaître que le sodium se dépose par voie sèche et humide de façon équivalente. Les composés azotés, quant à eux, sont principalement véhiculés par la pluie, tandis que les autres ions ont un mode de déposition sec majoritaire.

II.5.3 – Granulométrie des retombées atmosphériques

La taille des particules présentes dans l'atmosphère est fortement liée à leur processus de formation (physique ou chimique), et en conséquence aux sources émettrices naturelles et /ou anthropiques (Withby, 1977). Les particules de diamètre inférieur à 1 μm sont formées par des processus chimiques (condensation et conversion gaz / particules ; coagulation et coalescence), alors que celles supérieures à 1 μm ont une origine physique (abrasion, érosion) (Cf. Figure II.1). En atmosphère rurale, l'érosion éolienne de matériaux naturels produit des particules de diamètres élevés (quelques dizaines de μm) ; par contre, en environnement urbain, la majeure partie de l'aérosol est fin (quelques micromètres) produit essentiellement par des réactions de combustion : elles sont dénommées cendres volantes (Pajot, 1996 ; Giusti *et al.*, 1993 ; Olmez *et al.*, 1988). Plusieurs types de particules ont une gamme granulométrique connue qui permet, en fonction de la région d'étude, d'avoir des indications sur l'origine de ces dernières (Figure II.25). L'évaluation de la granulométrie des retombées atmosphériques sèches et humides est donc un complément d'information intéressant (au même titre que la composition ionique) pour la compréhension du comportement des métaux traces en atmosphère urbaine. En effet, les métaux traces en milieu urbain sont essentiellement liés à la fraction fine de l'aérosol (Juguet *et al.*, 1984 ; Kauppinen et Pakkanen, 1990) (Figure II.26) en relation avec un fort taux de particules fines produites par les sources anthropiques (Olmez *et al.*, 1988). 70 à 90 % du cadmium, du cuivre, du plomb et du zinc sont associés à des particules inférieures à 7 μm , ce qui est comparable aux aérosols ruraux (Injuk *et al.*, 1992).

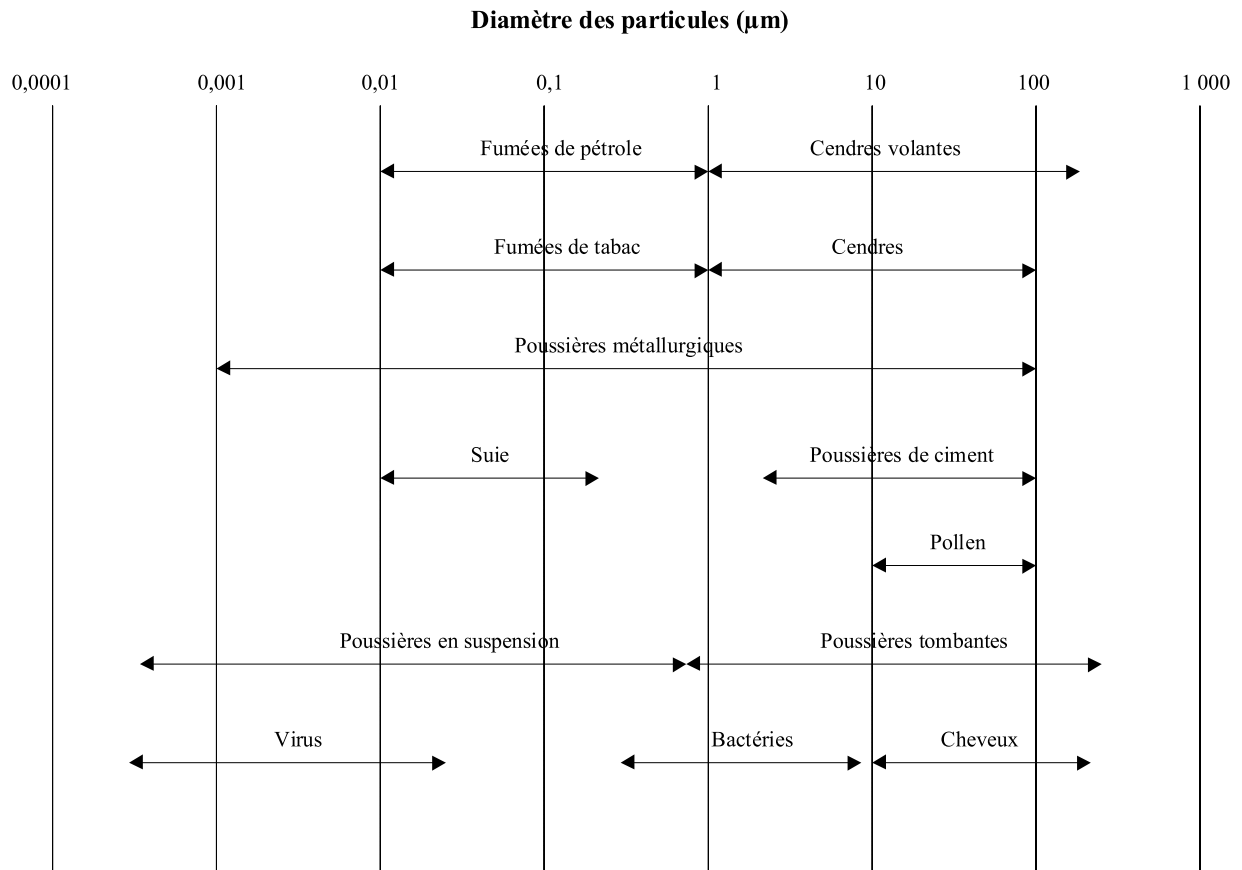


Figure II.25 : Classes granulométriques des particules émises par des sources naturelles et anthropiques (d'après Pajot, 1996)

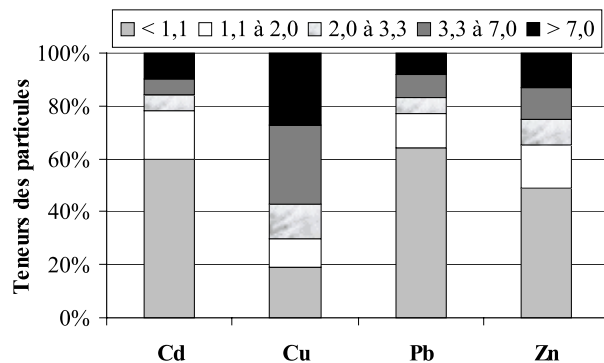


Figure II.26 : Distribution en volume du Cd, du Cu, du Pb et du Zn en fonction de la taille des particules (d'après Juguet et al., 1984 pour les cas du Pb et Zn ; d'après Kauppinen et Pakkanen, 1990 pour les cas du Cd et Cu)

La répartition granulométrique des particules contenues dans les retombées atmosphériques sèches ($n = 25$) (Figure II.27) et humides ($n = 16$) (Figure II.28) a été déterminée sur les échantillons prélevés à Paris du 8 Juillet 1996 au 1^{er} Juillet 1997. Les analyses ont portées sur la fraction inférieure à $100 \mu\text{m}$. La technique analytique utilisée (Coulter Counter) permet d'avoir un spectre de mesure entre 2 et $60 \mu\text{m}$ (Cf. paragraphe I.3.3.1 du chapitre I). La mesure réalisée concerne des diamètres apparents de suspensions provenant de la dissolution partielle des particules de retombées sèches ou humides. Les indicateurs choisis pour caractériser la granulométrie des différents échantillons ont été le d_{10} , d_{25} , d_{50} , d_{75} et d_{90} ($d_{10} = x$ signifie que 10 % des particules de l'échantillon considéré ont un

diamètre inférieur à $x \mu\text{m}$). Pour les retombées sèches et humides, les résultats synthétiques sont rassemblés dans le Tableau II.12 (Annexe II.10).

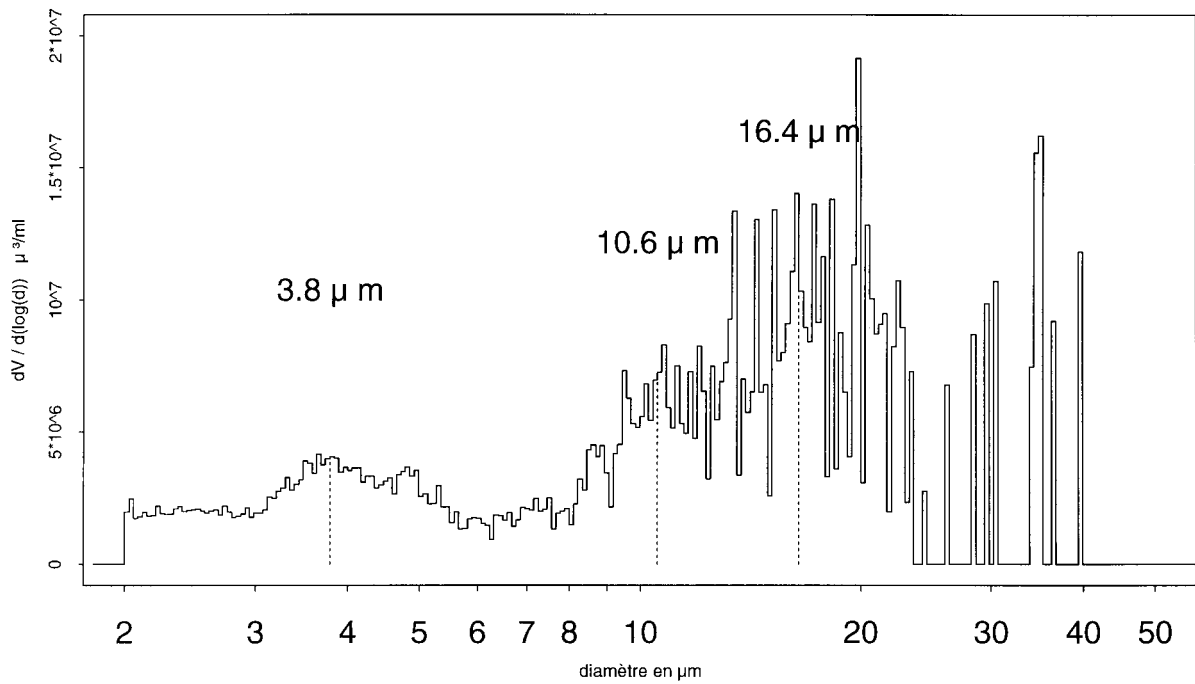


Figure II.27 : Spectre granulométrique typique d'un échantillon de retombée sèche à Paris : prélèvement du 25/09/96 au 07/10/96

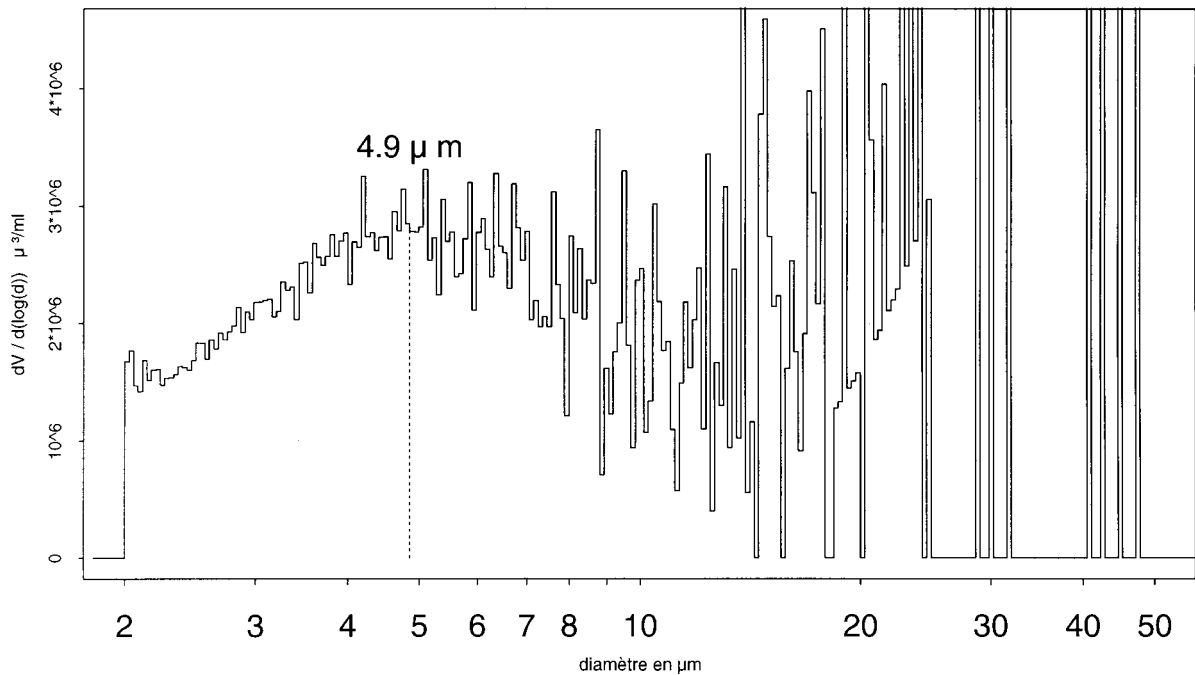


Figure II.28 : Spectre granulométrique typique d'un échantillon de retombée humide à Paris : prélèvement du 07/10/96 au 16/10/96

Tableau II.12 : Valeurs moyennes et écart – type des d_{10} , d_{25} , d_{50} , d_{75} et d_{90} des échantillons de retombées atmosphériques prélevés à Paris du 08/07/1996 au 01/07/1997 (exprimés en μm)

Diamètre de particules	Retombée Sèche (n = 25)	Retombée Humide (n = 10)
d_{10}	$3,7 \pm 0,6$	$2,6 \pm 0,3$
d_{25}	$7,5 \pm 2,2$	$3,9 \pm 0,9$
d_{50}	$15,1 \pm 3,2$	$7,5 \pm 2,6$
d_{75}	$25,4 \pm 4,8$	$16,3 \pm 5,6$
d_{90}	$36,3 \pm 7,7$	$26,2 \pm 8,6$

Les retombées atmosphériques sèches et humides se caractérisent par des distributions granulométriques très différentes (Tableau II.12). En effet, la proportion de particules fines est plus importante dans les eaux de pluie : 50 % des particules ont un diamètre inférieur à $7,5 \mu\text{m}$ dans les retombées humides et seulement 25 % dans les retombées sèches. Il faut noter toutefois que la présence de grosses particules dans les échantillons de retombées sèches peut être due à une formation de "mini - floes" par adsorption physique de particules plus petites entre elles (ce phénomène est limité par une courte sonification des échantillons avant l'analyse granulométrique). Le fait que les particules fines soient préférentiellement transportées par voie humide (processus de "wash-out" et "rain-out") est relié au temps de résidence de ces dernières dans l'atmosphère. Les travaux de Kauppinen et Pakkanen (1990) ont permis l'estimation de temps de résidence des particules (Tableau II.13), la durée de séjour dans l'atmosphère augmentant d'autant plus que la taille des particules est petite. La majorité des particules sédimentant par temps sec ayant un diamètre supérieur à $15 \mu\text{m}$, leur temps de résidence est assez faible ; les sources de ces particules sont certainement situées à proximité du site de prélèvement. Ainsi, les métaux traces associés aux particules des retombées sèches devraient présenter une origine locale prépondérante (Person *et al.*, 1993). Par contre, pour les retombée humides, la proportion de particules fines est supérieure suggérant que ces dernières peuvent être en partie issues d'un transport de masses d'air plus lointaines et donc issues de sources plus éloignées de Paris.

Tableau II.13 : Répartition des temps de résidence dans l'atmosphère en fonction des classes granulométriques des particules (Kauppinen et Pakkanen, 1990)

Classe (μm)	> 11	7 à 11	4,7 à 7	3,3 à 4,7	2,1 à 3,3	1,1 à 2,1	0,65 à 1,1	0,43 à 0,65
Temps de résidence (j)	0,39	0,69	1,0	1,5	2,0	2,9	3,3	3,5

Par ailleurs, au cours du temps, les distributions granulométriques des retombées sèches et humides ne varient pas de façon significative avec des rapports max / min de 2 à 4 (Figure II.29 et Figure II.30). Durant la période du 25 Septembre 1996 au 28 Novembre 1996, les distributions granulométriques des deux types de retombées atmosphériques sont semblables (les d_x présentant les valeurs les plus élevées) alors que le reste de l'année les d_x des retombées sèches sont nettement plus

élevés que ceux des retombées humides. Durant cette même période du 29 Octobre 1996 au 28 Novembre 1996, des pics de teneurs métalliques ont également été observés ainsi qu'un changement des conditions atmosphériques. En effet, la température moyenne journalière sur Paris (calculée à partir des données horaires de Météo France) a nettement chuté à partir de la fin du mois d'Octobre (Figure II.31) occasionnant sans doute une remise en route des différents types de chauffage urbain (charbon et fioul). Or, l'étude de Olmez *et al.* (1988) montre que ces deux types de chauffage produisent une quantité importante de particules ayant un diamètre supérieur à 10 μm chargées en métaux traces (Cu, Pb et Zn). Cette source particulière apparaît avoir un impact marqué sur la distribution granulométrique des retombées atmosphériques à l'échelle locale de Paris et contribue donc certainement aux pics de teneurs métalliques observés durant la même période.

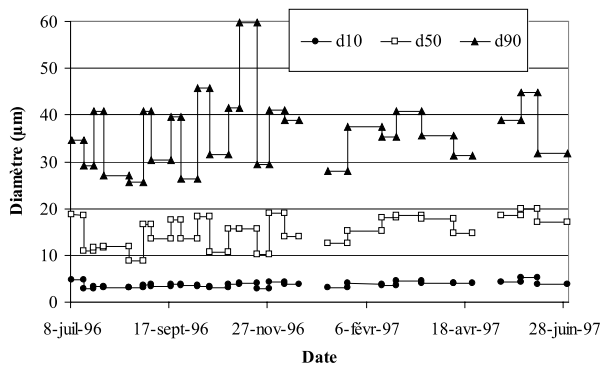


Figure II.29 : Evolution des diamètres d_{10} , d_{50} et d_{90} des échantillons de retombées sèches à Paris du 08/07/1996 au 01/07/1997

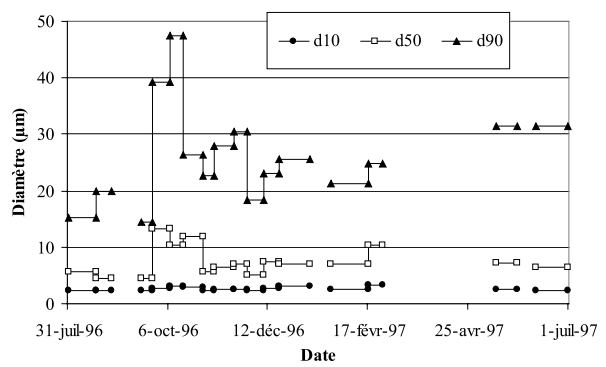


Figure II.30 : Evolution des diamètres d_{10} , d_{50} et d_{90} des échantillons de retombées humides à Paris du 31/07/1996 au 01/07/1997

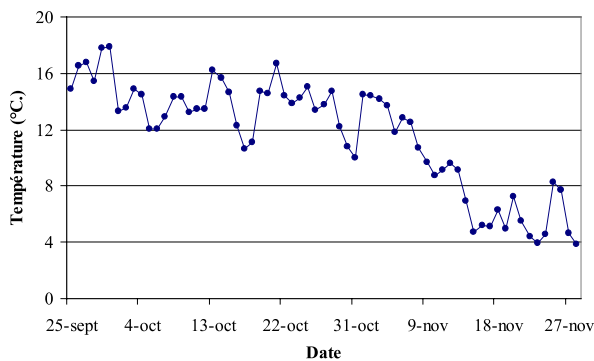


Figure II.31 : Evolution de la température moyenne journalière à Paris du 25/09/96 au 28/11/96

Par ailleurs, durant l'ensemble de l'étude, des populations de particules sont prédominantes en nombre : pour les eaux de pluie, une population dont le diamètre est compris entre 4 et 5 μm ; pour les particules sédimentant par temps sec, il y a trois populations aux environs de 4 μm , de 10 μm et une entre 16 et 20 μm . Il est difficile de déterminer précisément l'origine de ces particules, les sources potentielles étant nombreuses à Paris : on peut toutefois citer le cas de la population de diamètre 4-5

μm qui est souvent associée aux fumées désignant l'ensemble formé par les gaz de combustion et les particules qu'ils entraînent (Renoux, 1990). Dans le cas des retombées sèches, on retrouve par période des particules de fort diamètre (environ $20 \mu\text{m}$) qui sont probablement dues à l'érosion du matériel urbain.

A Paris, les retombées atmosphériques sèches et humides véhiculent des particules de taille différente, les eaux de pluie contenant majoritairement des particules fines. En effet, 50 % des particules ont un diamètre inférieur à $7,5 \mu\text{m}$ pour les retombées humides, et de $15,1 \mu\text{m}$ pour les retombées sèches. Cette différence est associée aux caractéristiques des particules, notamment à leur temps de résidence atmosphérique. Les particules fines, ayant une durée de séjour plus grande, participent à la formation des nuages ("rain-out") ou sont entraînées par la pluie ("wash-out"), ce dernier phénomène étant plus efficace sur les particules fines (Flament, 1985). L'origine des particules dans les retombées atmosphériques est difficile à déterminer en milieu urbain du fait de sources nombreuses. Les particules sédimentant par temps sec (diamètre $> 10 \mu\text{m}$) sont probablement issues de sources proches de Paris et donc anthropiques, alors qu'une partie de celles contenues dans les eaux de pluie peuvent provenir de sources plus lointaines par transport à moyenne distance du fait de leur faible taille.

II.6 – CONCLUSION GENERALE : ORIGINE DES METAUX TRACES A PARIS

La détermination de l'origine des métaux traces en milieu urbain est un problème d'actualité dans l'objectif de pouvoir réduire sensiblement les émissions, certains composés ayant un comportement nocif vis à vis de l'homme et du milieu naturel. En milieu urbain dense, Paris étant un exemple typique, les origines des métaux traces semblent difficiles à déterminer du fait de nombreuses sources locales (aussi bien diffuses que ponctuelles) et de l'existence possible de transport à moyenne ou longue distance (Person *et al.*, 1993). En fait, la connaissance seule des concentrations atmosphériques métalliques (aérosols, retombées atmosphériques sèches et humides) apparaît insuffisante pour obtenir une vision précise de la nature des sources polluantes.

Durant de travail, l'étude des retombées atmosphériques s'est appuyée sur la mesure en parallèle de leurs caractéristiques chimiques (concentrations de métaux traces, concentrations d'éléments majeurs, pH, MES) et physiques (granulométrie). Des éléments de précision et

d'information ont été apportés pour mieux définir des sources de pollution et d'éventuels éléments traceurs de ces dernières. En effet, l'ensemble des résultats obtenus suggèrent que Paris et sa région sont sous l'influence de plusieurs sources de contamination atmosphérique. Il y a des sources locales produisant des aérosols riches en métaux traces et en sels d'ions majeurs telles que le trafic automobile, le chauffage urbain, ou encore les usines d'incinération d'ordures ménagères. Cependant, la granulométrie et la composition ionique de la pluie suggèrent que l'atmosphère de la région parisienne est également sous l'influence de masses d'air lointaines (Europe du Nord-Est par exemple dans le cas de l'ammonium). L'évolution temporelle des flux métalliques, ioniques et de la granulométrie est très marquée indiquant que les processus de diffusion de la pollution en milieu urbain est variable et probablement lié aux conditions météorologiques. Les informations rassemblées durant ce travail ne permettent pas de relier clairement ces variations avec des indicateurs météorologiques nets tels la vitesse ou la direction des vents, la hauteur de pluie, la durée de temps sec, etc. L'étude de rétro-trajectoires de masses d'air serait sûrement un moyen pour mieux comprendre cette variabilité.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE II

Alary R. et Donati J. (1990). Influence de la baisse de la teneur en plomb des carburants sur la teneur en particules plombifères de l'atmosphère en région parisienne, **Pollution Atmosphérique**, *Octobre - Décembre*, 449 - 452.

Al Momani I.F., Ataman O.Y., Anwari M.A., Tuncel S.G., Köse C. et Tuncel G. (1995). Chemical composition of precipitation near an industrial area at Izmir, Turkey, **Atmospheric Environment**, *29A*, 1131 - 1144.

Baez A.P., Belmont R.D. et Padilla H.G. (1997). Chemical composition of precipitation at two sampling sites in Mexico : a 7-year study, **Atmospheric Environment**, *31 (6)*, 921 - 925.

Bidleman T.F. (1988). Atmospheric processes, **Environ. Sci. Technol.**, *22 (4)*, 361 - 367.

Black P.E. (1980). Water quality patterns during a storm on a mall parking lot, **Water Resources Bulletin**, *16 (4)*, 615 - 620.

Blanc G., Lapaquellerie Y., Maillet N. et Anschutz P. (1999). A cadmium budget for the Lot-Garonne fluvial system (France), **Hydrobiologia**, *sous presse*.

Buijsman E., Maas H.F.M. et Asman W.A.H. (1987). Anthropogenic NH₃ emissions in Europe, **Atmospheric Environment**, *21 (5)*, 1009 - 1022.

Chang M.B., Lin N.-H., Lee H.-M. et Lo Y.-C. (1997). Rainwater contamination and sources in Taoyuan county, Taiwan, **J. Environ. Sci. Health**, *A32 (6)*, 1641 - 1653.

Chester R., Nimmo M., Murphy K.J.T. et Nicolas E. (1990). Atmospheric trace metals transported to the western Mediterranean : data from a station on Cap Ferrat, **Water Pollution Research Report "EROS 2000" (European River Ocean System)**, *Second Workshop on the North-West Mediterranean Sea (Blanes, Espagne, 6-9 Février 1990)*, 597 - 612.

Chester R., Murphy K.J., Lin F.J., Berry A.S., Bradshaw G.F. et Corcoran P.A. (1993). Factors controlling the solubilities of trace elements from non-marine aerosols deposited to the sea surface by the dry deposition mode, **Marine Chemistry**, 42, 107 - 126.

Church T.M., Tramontano J.M., Scudlark J.R., Jickells T.D., Tokos J.J., Knap A.H. et Galloway J.N. (1984). The wet deposition of trace metals to the western atlantic ocean at the mid-atlantic coast and on Bermuda, **Atmospheric Environment**, 18 (12), 2657 - 2664.

Colin J.-L., Jaffrezo J.L. et Gros J.M. (1990). Solubility of major species in precipitation : factors of variation, **Atmospheric Environment**, 24A, 537 - 544.

Colin J.-L. (1997). Physico-chimie de la phase aqueuse atmosphérique, **Actes des 8èmes journées du DEA Sciences et Techniques de l'Environnement "Pluie et Environnement"**, 7 - 15.

Cooper J.A. (1980). Environmental impact of residential wood combustion emissions and its implications, **J. Air Pollut. Control Ass.**, 30, 855 - 861.

Dannecker W., Au M. et Steckmann H. (1990). Substance load in rainwater runoff from different streets in Hamburg, **The Science of the Total Environment**, 93, 385 - 392.

Dikaiakos J.G., Tsitouris C.G., Siskos P.A., Melissos D.A. et Nastos P. (1990). Rain water composition in Athens, Greece, **Atmospheric Environment**, 24B, 171 - 176.

Duce R.A., Unni C.K., Ray B.J. et Arimoto R. (1982). Atmospheric deposition of trace metals to the Tropical North Pacific, **EOS**, 63 (987).

Dulac F.P., Buat-Menard P., Arnold M. et Ezat U. (1987). Atmospheric input of trace metals to the Western Mediterranean Sea : I. Factors controlling the variability of atmospheric concentrations, **J. Geophys. Res.**, 92, 8437 - 8453.

Elichegaray C. (1980). Contribution à l'étude du comportement physico-chimique de l'aérosol urbain, **Thèse de Doctorat**, Université Paris VII, 213 p.

Ezcurra A., Durana N., Casado H., Lacaux J.P., Dinh P.V. et Garcia C. (1991). L'influence des facteurs régionaux et locaux sur la chimie des précipitations au pays basque espagnol, **Pollution Atmosphérique**, Octobre - Décembre, 498 - 508.

Fahrni H.P. (1991). Usines d'incinération des ordures ménagères et pollution atmosphérique : bilan actuel, **Pollution Atmosphérique**, *Avril - Juin*, 247 - 251.

Flament P. (1985). Les métaux traces associés aux aérosols atmosphériques : apports au milieu marin du littoral Nord-Pas de Calais, **Thèse de Doctorat**, Université de Lille, 189 p. + annexes.

Förster J. (1990). Roof runoff : a source of pollutants in urban storm drainage systems ?, **Fifth International Conference on Urban Storm Drainage**, *Osaka (Japan)*, 469 - 474.

Galloway J.N., Thornton J.D., Norton S.A., Volchok H.L. et McLean R.A.N. (1982). Trace metals in atmospheric deposition : a review and assessment, **Atmospheric Environment**, *16 (7)*, 1677 - 1700.

Garnaud S., Mouchel J.-M., Chebbo G. et Thévenot D.R. (1999). Heavy metals concentrations in dry and wet atmospheric deposits in Paris district : comparison with urban runoff, **The Science of the Total Environment**, accepté pour publication.

Gatz D.F. et Chu L.C. (1986). Metal solubility in atmospheric deposition, **Toxic Metals in Atmosphere**, *J.O. Nriagu and C.I. Davidson (eds.) (Wiley Interscience, New York)*, 391 - 408.

Giroux M., Esclassan J., Arnaud C. et Chalé J.J. (1997). Analysis of levels of nitrates and derivatives of ammonia in an urban atmosphere, **The Science of the Total Environment**, *196*, 247 - 254.

Giusti L., Yang Y.L., Hewitt C.N., Hamilton-Taylor J. et Davison W. (1993). The solubility and partitioning of atmospherically derived trace metals in artificial and natural waters : a review, **Atmospheric Environment**, *27A (10)*, 1567 - 1578.

Golomb D., Ryan D., Eby N., J. Underhill et Zemba S. (1997). Atmospheric deposition of toxics onto Massachusetts bay - I. Metals, **Atmospheric Environment**, *31 (9)*, 1349 - 1359.

Grange D. et J.C. Deutsch. (1986). Qualité des eaux de pluie : comparaison des flux polluants avant et après ruissellement, Société Hydrotechnique de France - **XIXèmes Journées de l'Hydraulique - L'impact des activités humaines sur les eaux continentales**, Paris (France), II.2.1 - II.2.5.

Granier L. (1991). Apports atmosphériques en organochlorés à l'hydrosphère : comparaison avec les métaux lourds, **Thèse de Doctorat**, Université Paris VI, 160 p.

Grimaldi F., Basco H., Viala A. et avec la collaboration technique de Muls E. Esberard N. et Casabianca S. (1993). Action du Comité Marseille - Provence de l'APPA en matière d'étude des polluants métalliques de l'atmosphère, **Pollution Atmosphérique**, *Juillet - Septembre*, 98 - 103.

Grousset F.E., Quézel C.R., Thomas B., Buat-Ménard P., Donard O.F.X. et Bucher A. (1994). Transient Pb isotopic signatures in the Western European Atmosphere, **Environ. Sci. Technol.**, 28, 1605 - 1608.

Guieu C. (1991). Apports atmosphériques à la Méditerranée Nord-Occidentale, **Thèse de Doctorat**, Université Paris VI, 225 p.

Halverson H.G., DeWalle D.R. et Shapre W.E. (1984). Contribution of precipitation to quality of urban runoff, **Water Resources Bulletin**, 20 (6), 859 - 864.

Harrison R.M. et Williams C.R. (1982). Airborne cadmium, lead and zinc at rural and urban sites in north-west England, **Atmospheric Environment**, 16 (11), 2669 - 2681.

Harrison S.J., Vale J.A. et Watts C.D. (1993). The estimation of aerial inputs of metals to estuarine waters from point pattern data using an isoplething technique : Severn estuary, U.K., **Atmospheric Environment**, 27A (15), 2365 - 2373.

Hewitt C.N. et Rashed M.B. (1991). The deposition of selected pollutants adjacent to a major rural highway, **Atmospheric Environment**, 25A (5/6), 979 - 983.

Injuk J., Otten Ph., Laane R., Maenhaut W. et Van Grieken R. (1992). Atmospheric concentrations and size distributions of aircraft-sampled Cd, Cu, Pb and Zn over the southern bight of the North Sea, **Atmospheric Environment**, 26A (14), 2499 - 2508.

Johnson C.A., Sigg L. et Zobrist J. (1987). Case studies on the chemical composition of fogwater : the influence of local gaseous emissions, **Atmospheric Environment**, 21, 2365 - 2374.

Joos F. et Baltensperger U. (1991). A field study on chemistry S(IV) oxidation rates and vertical transport during fog conditions, **Atmospheric Environment**, 25A, 217 - 230.

Juguet B., Coviaux F., Le Moullec Y. et Festy B. (1984). Etude de la fraction minérale de l'aérosol urbain à Paris : bilan d'une surveillance prolongée, **Pollution Atmosphérique**, *Janvier - Mars*, 3 - 12.

Junge C.E. (1979). The importance on mineral dust as an atmospheric constituent, **SCOPE Report**, 14, 49 - 60.

Kauppinen E.I. et Pakkanen T.A. (1990). Coal combustion aerosols : a field study, **Environmental Science and Technology**, 24 (12), 1811 - 1818.

Kaya G. et Tuncel G. (1997). Trace element and major ion composition of wet and dry deposition in Ankara, Turkey, **Atmospheric Environment**, 31 (23), 3985 - 3998.

Kopacek J., Prochazkova L., Hejzlar J. et Blazka P. (1997). Trends and seasonal patterns of bulk deposition of nutrients in the Czech Republic, **Atmospheric Environment**, 31 (6), 797 - 808.

Koutrakis P. (1984). Physico-chimie de l'aérosol urbain : identification et quantification des principales sources par analyse multivariable, **Thèse de Doctorat**, Université Paris VII, 143 p. + annexes.

Kulshrestha U.C., Sarkar A.K., Srivastava S.S. et Parashar D.C. (1996). Investigation into atmospheric deposition through precipitation studies at New Delhi (India), **Atmospheric Environment**, 30 (24), 4149 - 4154.

Le Bihan A., Cabon J.Y. et Tymen G. (1993). Protocole d'étude de la retombées de polluants métalliques dans le milieu marin dans le cadre du programme ATMOS de la Commission de Paris, **Pollution Atmosphérique**, *Juillet - Septembre*, 117 - 127.

Lebreton L. et Thévenot D.R. (1992). Metal pollution release by road aerosols, **Environmental Technology**, 13, 35 - 44.

Lindberg S.E. et Turner R.R. (1988). Factors influencing atmospheric deposition, stream export, and landscape accumulation of trace metals in forested watersheds, **Water, Air, and Soil Pollution**, 39, 123 - 156.

Losno R., Bergametti G., Carlier P. et Mouvier G. (1991). Major ions in marine rainwater with attention to sources of alkaline and acidic species, **Atmospheric Environment**, 25A, 763 - 770.

Lovett G.M. (1994). Atmospheric deposition of nutrients and pollutants in N. America : an ecological perspective, **Ecol. Appl.**, 4, 629 - 650.

Loÿe-Pilot M.D. et Morelli J. (1988). Fluctuations of ionic composition of precipitations collected in Corsica related to changes in the origins of incoming aerosols, **J. Aerosol Sci.**, 19 (5), 577 - 585.

Malmquist P.A. (1978). Atmospheric fallout and street cleaning - Effects on urban storm water and snow, **Prog. Wat. Tech.**, 10 (5/6), 495 - 505.

Maneux E., Grousset F.E., Buat-Ménard P., Lavaux G., Rimmelin P. et Lapaquellerie Y. (1998). Temporal patterns of the wet deposition of Zn, Cu, Ni, Cd and Pb : the Arcachon lagoon (France), **Water, Air, and Soil Pollution**, 1 - 26.

Mateu J., Forteza R. et Cerdà V. (1996). Major inorganic species in rain water collected in Majorca (Spain) : a preliminary study, **Journal of Environmental Science and Health**, A31 (7), 1669 - 1682.

Migon C., Morelli J., Nicolas E. et Copin-Montegut G. (1991). Evaluation of total atmospheric deposition of Pb, Cd, Cu and Zn to the Ligurian Sea, **The Science of the Total Environment**, 105, 135 - 148.

Migon C., Alleman L., Leblond N. et Nicolas E. (1993). Evolution of atmospheric lead over the northwestern Mediterranean between 1986 and 1992, **Atmospheric Environment**, 27A (14), 2161 - 2167.

Migon C., Journel B. et Nicolas E. (1997). Measurement of trace metal wet, dry and total atmospheric fluxes over the Ligurian sea, **Atmospheric Environment**, 31 (6), 889 - 896.

Millet M., Sanusi A. et Wortham H. (1996). Chemical composition of fogwater in an urban area : Strasbourg (France), **Environmental Pollution**, 94 (3), 345 - 354.

Ministère de l'Environnement (1992). Cartographie de la Pollution Industrielle, Direction de l'Eau et de la prévention des pollutions et des risques, 90 p.

Morelli J., Marchal T., Girard-Reydet L., Carlier P., Perros P., Luce C. et Girard R. (1983). Variations des concentrations en soufre particulaire dans un environnement atmosphérique côtier en relation avec le changement d'origine des masses d'air, **J. Rech. Atmos.**, 17 (3), 259 - 271.

Négrel P. et Roy S. (1998). Chemistry of rainwater in the Massif Central (France) : a strontium isotope and major element study, **Applied Geochemistry**, 13 (8), 941 - 952.

Olier J.P., Vidal J.P. et Stroebel R. (1990). Surveillance du plomb particulaire atmosphérique en sites urbains, **Pollution Atmosphérique**, Janvier - Mars, 31 - 37.

Olmez I., Sheffield A.E., Gordon G.E., Houck J.E., Pritchett L.C., Cooper J.A., Dzubay T.G. et Bennett R.L. (1988). Compositions of particles from selected sources in Philadelphia for receptor modeling applications, **JAPCA**, *38 (11)*, 1392 - 1402.

Pacyna J.M. (1984). Estimation of the atmospheric emissions of trace elements from anthropogenic sources in Europe, **Atmospheric Environment**, *18 (1)*, 41 - 50.

Pajot K. (1996). Particules en suspension : synthèse et commentaire à partir de trois documents français, **Rapport de DESS "Qualité Chimique et Biologique des Atmosphères"**, Université Paris VII, 63 p.

Person A., Petit-Coviaux F., Le Moullec Y. et Festy B. (1993). Contribution des principales sources en métaux et métalloïdes à la pollution particulaire dans l'agglomération parisienne, **Pollution Atmosphérique**, *Juillet - Septembre*, 75 - 88.

Poissant L., Koprivnjak J.-F. et Matthieu R. (1997). Some persistent organic pollutants and heavy metals in the atmosphere over a ST, Lawrence river valley site (Villeroy) in 1992, **Chemosphere**, *34 (3)*, 567 - 585.

Renoux A. (1990). Ce qu'il faut savoir sur l'aérosol atmosphérique, **Pollution Atmosphérique**, *Janvier - Mars*, 10 - 13.

Stedman J.R., Heyes C. et Irwin J.G. (1990). A comparison of bulk and wet-only precipitation collectors at rural sites in the United Kingdom, **Water, Air, and Soil Pollution**, *52*, 377 - 395.

Syctom. (1996). Rapport annuel, 34 p.

Tateda M., Ike M. et Fujita M. (1997). Loss of metallic elements associated with ash disposal and social impacts, **Resources, Conservation and Recycling**, *19*, 93 - 108.

Thibert S. (1994). Exportations naturelles et anthropiques des ions majeurs et des éléments nutritifs dans le bassin de la Seine : approches méthodologiques, **Thèse de Doctorat**, Université Paris VI, 199 p.

Torfs K. et Van Grieken R. (1997). Chemical relations between atmospheric aerosols, deposition and stone decay layers on historic buildings at the Mediterranean coast, **Atmospheric Environment**, *31 (15)*, 2179 - 2192.

Torseth K. et Semb A. (1997). Atmospheric deposition of nitrogen, sulfur and chloride in two watersheds located in southern Norway, **Ambio**, *26 (5)*, 258 - 265.

Ulrich E. et Williot B. (1993). Les dépôts atmosphériques en France de 1850 à 1990, **Rapport ONF - Ademe**, 154 p.

Ulrich E., Lelong N., Lanier M. et Schneider A. (1998). Regional differences in the relation between monthly precipitation and bulk concentration in France (RENECOFOR), **Water, Air, and Soil Pollution**, 102, 239 - 257.

Van Daalen J. (1991). Air quality and deposition of trace elements in the province of South-Holland, **Atmospheric Environment**, 25A (3/4), 691 - 698.

Vong J.R., Larson T.V., Covert D.S. et Waggoner P. (1985). Measurement and modelling of Western Washington precipitation chemistry, **Water, Air and Soil Pollution**, 26, 71 - 84.

Vukmirovic Z., Marendic-Miljkovic J., Rajsic S., Tasic M. et Novakovic V. (1997). Resuspension of trace metals in Belgrade under conditions of drastically reduced emission levels, **Water, Air, and Soil Pollution**, 93, 137 - 156.

Wadge A., Hutton M. et Peterson P.J. (1986). The concentrations and particle size relationships of selected trace elements in fly ashes from U.K. coal-fired power plants and a refuse incinerator, **The Science of the Total Environment**, 54, 13 - 27.

Whitby K.T. (1977). Physical characterization of aerosols, Dans "Methods and standards for environmental measurement", **Natl. Bur. Stand. Spec. Publ.** (464), 165 - 172.

Wunsch P., Grellinger C., Bieniek D. et Kettrup A. (1996). Investigation of the binding of heavy metals in thermally treated residues from waste incineration, **Chemosphere**, 32 (11), 2211 - 2218.

Xu X., Yang X. et Miller D.R. (1997). Characteristics of winds and their effect on dry deposition at the Connecticut coastline of long island sound, **Atmospheric Environment**, 31 (22), 3729 - 3735.

Zobrist J., Wersin P., Jaques C., Sigg L. et Stumm W. (1993). Dry deposition measurements using water as a receptor : a chemical approach, **Water, Air, and Soil Pollution**, 71, 111 - 130.



TRANSFERT ET EVOLUTION GEOCHIMIQUE DE LA POLLUTION METALLIQUE EN BASSIN VERSANT URBAIN



Plan du mémoire



Introduction



Chapitre I: Contexte expérimental et validation des méthodes analytiques



Chapitre II: Retombées atmosphériques de métaux traces et d'ions majeurs en région parisienne



Chapitre III: Dépôts de rue



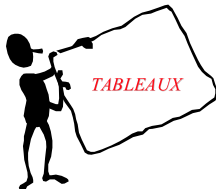
Chapitre IV: Eaux de ruissellement urbaines et eaux transitant à l'exutoire d'un réseau d'assainissement unitaire



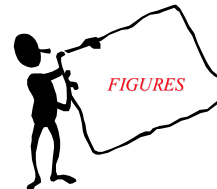
Chapitre V: Origines de la pollution métallique en milieu urbain et transfert des métaux traces en réseau d'assainissement unitaire



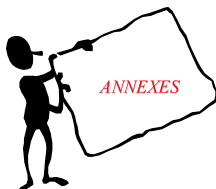
Conclusion générale et perspectives



Liste des Tableaux



Liste des Figures



Liste des Annexes



Publications

CHAPITRE III

DEPOTS DE RUES

Ce chapitre présente la caractérisation métallique des dépôts de trois types de surface qui constituent la rue : les trottoirs, les caniveaux et les chaussées. La mise au point d'un protocole d'échantillonnage des dépôts de rue est présenté et comparé à une autre technique de prélèvement. La variabilité à l'échelle de l'ensemble des rues du bassin versant du Marais est discutée, ainsi que l'influence du nettoyage de la voirie par la ville sur les charges métalliques accumulées.



Rue Vieille du Temple (Paris, 3^{ème} arrondissement)

III.1 – RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES

III.1.1 – Sources du dépôt de rue

En milieu urbain, les sources de contamination des surfaces de la rue sont essentiellement l'atmosphère, l'érosion mécanique des matériaux du bassin versant et les activités humaines. Les résultats du chapitre II montrent que les apports atmosphériques de particules en région parisienne sont de plusieurs natures : internes ou externes au bassin versant urbain. Les particules peuvent en effet provenir de sources proches diffuses (trafic automobile majoritairement) ou fixes (usines d'incinération d'ordures ménagères, chauffage urbain) et éloignées par les phénomènes de transport à moyenne ou longue distance. L'activité automobile participe aux dépôts de rue par la production de particules et d'aérosols des gaz d'échappement, par l'usure des pneumatiques, les plaquettes de freins et autres. Buffet (1985) a estimé cette dernière source variant de 60 à 120 mg.véhicule⁻¹.j⁻¹.km⁻¹. Les sources de particules propres au bassin versant sont nombreuses : érosion mécanique des surfaces imperméables et des stocks de matériaux (lors de travaux), usure et corrosion des diverses structures urbaines (toitures, façades, gouttières). Les autres apports liés aux activités humaines regroupent les déchets et débris divers (emballages, mégots de cigarette ...), mais également les déjections animales. La connaissance précise des dépôts qui se forment sur les rues est indispensable pour simuler et modéliser les processus influençant la quantité de polluants et la qualité des eaux de ruissellement (Ball *et al.*, 1996).

L'accumulation et la remobilisation des particules du dépôt sont des processus continus qui aboutissent à observer en un site donné des variations temporelles de la masse du dépôt. Ces deux processus sont reliés à de nombreux facteurs dont notamment la nature et le type de surface, l'utilisation des surfaces, le temps séparant les lavages de la voirie, le volume et le caractère du trafic, les pratiques publiques et les conditions météorologiques (saison, vents, pluviométrie) (Sartor *et al.*, 1974 ; Colandini et Legret, 1995 ; Ball *et al.*, 1996 ; Pitt, 1996 ; Barratt, 1990 ; Ellis et Revitt, 1982 ; Fergusson et Simmonds, 1983 ; Madany *et al.*, 1994 ; Revitt *et al.*, 1990). De nombreux travaux ont étudiés les mécanismes de formation et d'érosion du dépôt pour tenter de définir des modèles simulant la dynamique de ce dernier (Grottker, 1987 ; Ball *et al.*, 1996 ; Deletic *et al.*, 1997). Les résultats de ces études doivent être considérés avec la plus grande prudence car leur problème majeur concerne la définition du terme "stock" ou de la charge maximale du dépôt de rue. En effet, de nombreuses interrogations subsistent sur la méthode employée pour le calcul ou la mesure de ce terme qui est pourtant la base de la réflexion ou des modèles conçus.

III.1.2 – Caractéristiques granulométriques

Les données sur ce sujet relevées dans la littérature sont hétérogènes en raison des différents types de surfaces échantillonnées (chaussée, caniveau, trottoir ou échantillons composites) et du traitement des résultats obtenus (courbes granulométriques d'un seul ou d'une moyenne de n échantillons). D'après les travaux d'Artières (1987), les trois types de surfaces constituant le dépôt de rue présentent de fortes différences (Tableau III.1) :

- ⇒ le dépôt du trottoir est caractérisé par de grosses particules ($> 5 \text{ mm}$) ;
- ⇒ le dépôt constitué sur la chaussée présente une faible présence de particules fines (5 % inférieures à $100 \text{ }\mu\text{m}$) et une forte représentation des classes granulométriques moyennes (50 % des particules sont comprises entre 200 et $700 \text{ }\mu\text{m}$) ;
- ⇒ le dépôt du caniveau possède une présence de particules fines assez importante (20 % inférieures à $200 \text{ }\mu\text{m}$) et un pic entre 150 et $400 \text{ }\mu\text{m}$.

Tableau III.1 : Caractéristiques granulométriques des dépôts de rue (diamètre exprimé en μm)

Surface	d_{10}	d_{50}	d_{90}	Référence
<i>Chaussée</i>	150	600	2 000	Artières (1987)
<i>Caniveau</i>	60	300	2 000	
<i>Trottoir</i>	100	2 000	$> 5\ 000$	
<i>Caniveau</i>	150	700 – 1 000	5 000	Ellis et Revitt (1982)
<i>Caniveau + Trottoir</i>	80	200	–	Fergusson et Ryan (1984)
<i>Caniveau + Chaussée</i>	63 – 100	300 – 600	3 000 – 6 000	Butler <i>et al.</i> (1992)

A l'inverse, malgré l'absence de résultats numériques, Grottker (1987) indique une présence plus forte des particules les plus fines sur la chaussée, tandis que les plus grosses sont prédominantes dans le caniveau. Les données d'échantillons globaux (caniveau + chaussée) sont relativement proches, mais Sartor et Boyd (1972) ont trouvé une plus grande importance relative aux fractions fines.

En ce qui concerne les métaux traces, ceux-ci sont associés aux particules les plus fines (Colandini et Legret, 1995 ; Grottker, 1987 ; Fergusson et Ryan, 1984 ; Ellis et Revitt, 1982). Par exemple, pour un même échantillon de dépôt de rue prélevé à New-York (Fergusson et Ryan, 1984), la fraction fine ($< 40 \text{ }\mu\text{m}$) contient $8\ 000 \text{ mg.kg}^{-1}$ de plomb, la fraction grossière (200 à $950 \text{ }\mu\text{m}$) $2\ 000 \text{ mg.kg}^{-1}$, et l'échantillon total $3\ 000 \text{ mg.kg}^{-1}$. Ellis et Revitt (1982), quant à eux, ont trouvé que la majorité des métaux se trouvaient dans la fraction de 100 à $500 \text{ }\mu\text{m}$, la fraction inférieure à $100 \text{ }\mu\text{m}$ contenant moins de 10 %. Ce résultat peut être dû à la faible quantité de solides dans cette fraction. La grande variabilité des résultats relevés dans la littérature s'expliquent en partie par le manque

d'uniformité et de standardisation dans les méthodes de prélèvement et de traitement (tamisage) des échantillons, et par l'hétérogénéité des sites de mesure.

III.1.3 – Masses déposées

La charge du dépôt, ou concentration massique déposée, est exprimée en unité de masse rapportée à la surface ($\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$) ou bien à la longueur d'une demi-rue ($\text{g}\cdot\text{m}^{-1}$ de trottoir). L'utilisation de cette dernière unité nécessite la connaissance de la largeur échantillonnée afin de pouvoir comparer les résultats. La gamme des charges relevées dans la littérature est très étendue (Tableau III.2), les variations spatiales et temporelles étant très importantes notamment en fonction de la topographie et des conditions climatiques.

Tableau III.2 : *Masses linéaires du dépôt de rue ($\text{g}\cdot\text{m}^{-1}$ de trottoir)*

Lieu	Minimum	Moyenne	Maximum	Remarques	Référence
USA	35	> 300	> 1 400	23 rues de largeur inconnue	Pitt (1996)
Londres	84	340	935	6 rues de largeur = 2,5 m	Butler <i>et al.</i> (1992)
Australie	4	7	19	1 rue de largeur inconnue	Ball <i>et al.</i> (1996)

Les charges mesurées varient spatialement en fonction du site considéré : par exemple, des sources ponctuelles telles que des stockages de matériaux lors de travaux sur la voirie peuvent engendrer des mesures de concentrations surfaciques du dépôt de rue énormes (Butler *et al.*, 1992). Sur un site, la charge varie également en fonction du type de surface : pour toutes les études rencontrées, la majorité du dépôt se trouve dans le caniveau et la bande de chaussée adjacente où les véhicules ne circulent pas :

- ⇒ 50 % de la masse totale se trouve dans le caniveau (Artières, 1987) ;
- ⇒ 88 % de la masse totale est dans les 30 centimètres à partir du bord du trottoir, 97 % dans le premier mètre (Sartor *et al.*, 1974) ;
- ⇒ et, selon Grottker (1987), 96 % de la masse totale est mesurée dans les 50 premiers centimètres à partir du bord du trottoir, et 98 % dans les 2,2 mètres.

La majorité du dépôt de rue se situe dans le caniveau car la bordure du trottoir constitue une barrière physique arrêtant les particules mises en mouvement par le vent et la circulation automobile. La nature de la surface et son état d'usure joue un rôle prépondérant dans les charges mesurées (rue en asphalte lisse, rugueuse, béton, pavée ...). Les charges les plus importantes sont relevées sur les

surfaces rugueuses et / ou abîmées (Pitt, 1996), mais aussi sur les rues en asphalte qui peuvent contenir, selon Sartor *et al.* (1974), jusqu'à 80 % plus de charge qu'une rue bétonnée.

Les micro-polluants métalliques ne sont pas répartis uniformément le long de la rue, le plomb et le zinc étant les éléments ayant les charges surfaciques les plus fortes (Sartor *et al.*, 1974). Le Tableau III.3 rassemble des données de charges surfaciques de métaux traces relevées dans la littérature. La gamme des charges métalliques est grande en relation avec les caractéristiques du site de mesure (type et nature de la surface, trafic, conditions climatiques, nettoyage des surfaces ...), mais également avec les techniques d'échantillonnage utilisées.

Tableau III.3 : Concentrations métalliques surfaciques moyennes dans les dépôts de rue ($mg.m^{-1}$ de trottoir pour les deux premières études et $mg.m^{-2}$ pour les 3 dernières)

Site	Surface*	Cd	Cu	Pb	Zn	Référence
USA	Chaussée, Caniveau	–	56	161	183	Sartor <i>et al.</i> (1974)
Australie	Chaussée	–	1	4	2	Ball <i>et al.</i> (1996)
Angleterre	Chaussée, Caniveau, Trottoir	0,2	11	106	26	Hamilton <i>et al.</i> (1984)
Angleterre	Chaussée, Caniveau, Trottoir	0,4	15	113	96	Hamilton <i>et al.</i> (1987)
Angleterre	Chaussée, Caniveau, Trottoir	0,1	4	21	20	Revitt <i>et al.</i> (1990)

III.1.4 – Teneurs métalliques du dépôt de rue

Le cadmium, le cuivre, le plomb et le zinc sont les éléments métalliques couramment mesurés, leurs teneurs étant généralement exprimées en $mg.kg^{-1}$ de matière sèche (symbolisée par m.s.). Les valeurs de la littérature s'étendent sur plusieurs ordres de grandeur, le plomb étant le métal le plus abondant devant le zinc et le cuivre, le cadmium restant à l'état de traces (Tableau III.4). Afin de pouvoir estimer le niveau de pollution métallique des dépôts de rue, les teneurs mesurées dans le dépôt sont comparées à celles d'un sol non contaminé, permettant ainsi de calculer un facteur d'enrichissement par comparaison à un élément de référence. Ce dernier est en l'occurrence l'aluminium dont l'origine est naturelle (sol) (Fergusson et Ryan, 1984). Les facteurs d'enrichissement se calculent donc de la façon suivante :

$$F = \left(\frac{[métal]_{dépôt}}{[métal]_{sol}} \right) \times \left(\frac{[Al]_{sol}}{[Al]_{dépôt}} \right) \text{ (d'après Fergusson et Ryan, 1984).}$$

Les facteurs d'enrichissement mesurés par Fergusson et Ryan (1984) sur des dépôts de rues prélevés à Londres et New-York sont de 250, 25, 1 000 et 100 pour le cadmium, le cuivre, le plomb et le zinc respectivement. Ces facteurs élevés sont synonymes d'une production métallique

importante par les sources urbaines, notamment dans le cas du plomb. Les métaux émis en ville (essentiellement par la circulation automobile) se déposent et s'accumulent sur les particules constituant le dépôt de rue et peuvent alors être remobilisées (vent, pluie, etc.).

Tableau III.4 : Teneurs moyennes de cadmium, de cuivre, de plomb et de zinc dans les dépôts de rue (mg.kg^{-1} m.s.)

Site	Surface*	Cd	Cu	Pb	Zn	Référence
Angleterre	Caniveau Trottoir			1 869 932		Archer et Barratt (1976)
Angleterre	Parking Caniveau	4,9 3,2	71 92	939 1 595	440 400	Harrison <i>et al.</i> (1981)
Nouvelle-Zélande	Caniveau, Trottoir	1,5	194	6 340	482	Fergusson et Simmonds (1983)
Angleterre	Cour d'école			760		Duggan (1984)
USA et Angleterre	Caniveau, Trottoir	7,3	277	2 807	1 492	Fergusson et Ryan (1984)
Angleterre	Chaussée, Caniveau, Trottoir	2,6	170	1 746	463	Hamilton <i>et al.</i> (1984)
Angleterre	Chaussée Caniveau Trottoir	0,4 0,7 2,2	88 51 40	1 041 452 134	500 293 186	Beckwith <i>et al.</i> (1986)
Angleterre	Trottoir Caniveau			360 527		Davies <i>et al.</i> (1987)
Angleterre	Caniveau	2,0	81	786	388	Culbard <i>et al.</i> (1988)
Angleterre	Chaussée, Caniveau, Trottoir	1,3	60	357	332	Revitt <i>et al.</i> (1990)
Bahreïn	–	1,5		742	67	Madany <i>et al.</i> (1994)
Arabie Saoudite	Chaussée, Trottoir	2,5	94	1 762	443	Al-Rajhi <i>et al.</i> (1996)

Les variations spatiales d'un site à un autre des teneurs métalliques s'expliquent principalement par les différences de densité du trafic automobile (surtout pour le plomb), les conditions climatiques et la topographie. Par exemple, Hamilton *et al.* (1984) ont étudié 2 sites très différents :

- ⇒ site 1 : autoroute urbaine à fort trafic ($> 1\ 000$ véh.h⁻¹ ; $v \approx 80$ km.h⁻¹) et bitume lisse ;
- ⇒ site 2 : rue à faible trafic (< 50 véh.h⁻¹ ; $v \approx 45$ km.h⁻¹) et bitume rugueux.

Les concentrations maximales de plomb sont du même ordre de grandeur sur les deux sites (de 2 000 à 5 000 mg.kg^{-1} en fonction de la date) ; mais, sur le site 2, les concentrations décroissent du centre de la chaussée vers les caniveaux, alors que sur le site 1, elles sont relativement constantes sur toute la largeur de la chaussée. Les auteurs expliquent cette observation par le fait que la dispersion des particules due à la vitesse des véhicules (turbulences) et une surface lisse est beaucoup plus grande sur le site 1.

II.1.5 – Influence du nettoyage de la voirie

Les techniques de nettoyage sont variées : balayage manuel, lavage mécanique, aspiration mécanique. Depuis les travaux de Sartor *et al.* (1974), les études qui se sont intéressées à ce sujet ont essentiellement étudié l'efficacité des balayeuses mécaniques (Grottker, 1987 ; Bender et Terstriep, 1984 ; Ellis et Revitt, 1982). A travers une synthèse bibliographique, Vernin (1992) définit deux efficacités :

- ⇒ l'efficacité potentielle (EP) qui correspond à la réduction par le nettoyage des masses déposées,
- ⇒ l'efficacité réelle (ER) qui équivaut à la réduction par le nettoyage de la pollution des eaux de ruissellement.

Les principaux facteurs qui influencent l'efficacité potentielle sont :

- ⇒ les caractéristiques des engins (nature et vitesse de rotation des brosses, vitesse de la balayeuse ..),
- ⇒ les conditions locales du site (nature et état de la chaussée, masse du dépôt, stationnement des véhicules le long du trottoir ..),
- ⇒ la fréquence de nettoyage,
- ⇒ la granulométrie des particules.

Si l'influence de ces facteurs est concevable, les résultats des différentes expérimentations parfois contradictoires ne permettent pas d'isoler un facteur explicatif prépondérant. La principale caractéristique du nettoyage mécanique est qu'il n'est efficace que sur les particules grossières (Grottker, 1987). Les travaux de Sartor *et al.* (1974) ont montré que l'efficacité est fonction de la taille des particules, cette dernière diminuant avec la taille. En effet, l'efficacité varie de 79 % à 15 % pour les particules variant de 2 000 μ à moins de 43 μ m, l'EP étant de 95 à 100 % pour les détritiques et les gravats. Selon Bender et Terstriep (1984), le nettoyage mécanique est inefficace pour les particules inférieures à 250 μ m. En fait, le nettoyage mécanique redistribue les particules qui se trouvaient sur la surface de la rue et génère également des particules fines (par cassage des particules grossières).

Cette faible efficacité pour les particules fines pose un problème crucial pour les micropolluants métalliques, ces derniers étant majoritairement associés à la fraction fine. Les mesures de Grottker (1987) montrent des efficacités pour le cadmium, le cuivre et le plomb de 0, 43 et 13 % respectivement ce qui est très faible. Pour cette même étude, les efficacités concernant le zinc sont négatives du fait d'un prélèvement plus important de particules fines après le lavage. Ainsi, d'une manière générale, on peut s'attendre en milieu urbain dense à ce que l'effet du lavage des voiries ait

une faible incidence sur la réduction des niveaux métalliques des eaux de ruissellement (Ellis et Revitt, 1982).

III.2 – LES DEPOTS DE RUE : CAS DU BASSIN VERSANT URBAIN EXPERIMENTAL DU MARAIS A PARIS

III.2.1 - Objectifs

Dans le cadre de cette thèse, l'étude des dépôts de rue (chaussée, caniveau et trottoir) a poursuivi quatre objectifs principaux afin de mieux comprendre leur rôle et leur contribution dans la pollution des eaux de ruissellement en milieu urbain :

- ① La mise au point d'une méthode de prélèvement des dépôts de rue sur un site du BVUE et la comparaison avec une autre technique d'échantillonnage (Dulac, 1997) ;
- ② La caractérisation fine des trois types de dépôts de rue et l'étude de la variabilité à petite échelle (tronçon de rue) ;
- ③ L'étude de la variabilité du dépôt de rue global (chaussée + caniveau + trottoir) à l'échelle du Bassin Versant Urbain Expérimental du Marais entier ;
- ④ L'évaluation de l'efficacité du nettoyage au jet d'eau sous pression sur les charges métalliques, pratique usuellement entreprise par les services techniques de la Mairie de Paris.

Les objectifs ①, ② et ④ ont été traités par François-Jérôme Bris lors de son stage de DEA (Bris, 1997) et à travers cette étude. Les résultats obtenus ont permis la rédaction d'un article accepté pour publication dans le journal "**The Science of the Total Environment**" ayant pour titre "**A street deposit sampling method for metal and hydrocarbon contamination assessment**", placé à la fin de ce chapitre (Bris *et al.*, 1999). Les principales conclusions et les résultats complémentaires concernant le cadmium seront présentés au paragraphe III.2.2.

L'objectif ③ a été mené à travers deux campagnes d'échantillonnage réalisées par Perrine Dulac (lors de son stage de DEA) (Dulac, 1997) et Marie-Christine Gromaire-Mertz (lors de sa thèse) (Gromaire-Mertz, 1998). L'hétérogénéité des dépôts de rue (échantillonnés à l'aide d'un jet sous pression) a été estimée sur 18 tronçons (divisés en 7 groupes de caractéristiques différentes) lors de deux campagnes d'échantillonnage (11 et 19 Juin 1996).

III.2.2 – Mise au point d'une méthode d'échantillonnage : caractérisation et variabilité des dépôts de rue à l'échelle d'un tronçon

III.2.2.1 – Méthode d'échantillonnage

A l'heure actuelle, il n'existe pas de méthode standardisée de prélèvement des dépôts de rue (Barratt, 1990) ce qui rend la comparaison des résultats délicate d'un site à un autre. En fait, la majorité des études évoquent peu, voire pas du tout, la méthode et le matériel utilisés. Ce sont les objectifs de recherche propres à chaque étude qui dicte la stratégie d'échantillonnage. Les principaux éléments qui diffèrent d'un travail à l'autre sont :

- ⇒ le type de surface (chaussée, caniveau et trottoir),
- ⇒ l'aire de base échantillonnée : de l'ordre du m² à toute une rue,
- ⇒ le nombre d'échantillons ou de sites prélevés : de 1 à plus de 100,
- ⇒ la fréquence d'échantillonnage : de 1 à plusieurs fois par an,
- ⇒ le matériel utilisé qui conditionne la voie de récupération (sèche ou humide), le stockage et le traitement des échantillons.

Durant cette étude, deux techniques de prélèvement ont été testées à l'aide d'appareils commerciaux légèrement modifiés : une par voie sèche et une par voie humide. Les résultats des tests réalisés en laboratoire et sur un site naturel (parking de l'Université Paris XII – Val de Marne, échantillons tamisés à 2 mm) ont permis de montrer que la méthode de prélèvement par voie humide permettait d'obtenir de meilleures efficacités de récupération des particules (Bris *et al.*, 1999). En effet, les efficacités de collecte varient de 95 à 100 % pour les particules ayant une taille comprise entre < 50 µm et 2 000 µm. La méthode par voie sèche recueille seulement 82 à 88 % de la fraction fine (< 50 µm). L'intérêt du brossage humide a également été clairement mis en évidence à Paris, ce dernier permettant de récupérer une masse de particules environ 3 fois supérieure à la même technique sans brossage.

Ainsi, la technique d'échantillonnage par voie humide avec brossage et la collecte des particules avec un cyclone a été retenue pour effectuer la caractérisation fine des particules déposées sur les surfaces urbaines, à savoir les chaussées, les caniveaux et les trottoirs à Paris sur le site expérimental du Bassin Versant Urbain du Marais. Cette technique de prélèvement, lourde à mettre en place dans un milieu urbain dense, a été mise en œuvre sur un tronçon de rue particulier : la rue de Béarn qui est une rue large (13 mètres), avec peu de circulation (environ 100 véh.j⁻¹) et peu d'activité, mais aussi des surfaces relativement homogènes. Ce site a donc été retenu pour ces différents critères et pour ne déranger qu'au minimum la vie des usagers.

III.2.2.2 – Caractérisation et variabilité des dépôts de chaussée, de caniveau et de trottoir au sein de la rue de Béarn à Paris

L'objectif a été d'estimer l'hétérogénéité et de caractériser distinctement les 3 dépôts de rue en évaluant leurs teneurs en Cd, en Cu, en Pb et en Zn sur les fractions granulométriques inférieures et supérieures à 100 μm (Annexe III.1). Au risque de choisir un site non représentatif du BVUE, la rue de Béarn a été choisie car elle a l'avantage d'être large (13 mètres), avec peu de circulation (environ 100 véh.j⁻¹, avec peu d'activités commerciales et des surfaces relativement homogènes. Six prélèvements (0,8 m \times 0,8 m) de chaque type de dépôt ont été réalisés le 12 Juin 1997 au niveau d'un tronçon de la rue de Béarn. La durée de temps sec précédant l'échantillonnage est de 1 jour (pluie du 11/06/97, $H_{\text{total}} = 3 \text{ mm}$; $I_{\text{max}} = 22 \text{ mm.h}^{-1}$; $I_{\text{moy}} = 2,7 \text{ mm.h}^{-1}$). A l'aide des charges surfaciques particulaires (g.m^{-2}) et des teneurs métalliques de celles-ci ($\text{mg.kg}^{-1} \text{ m.s.}$), les charges surfaciques métalliques ont ainsi pu être calculées en multipliant ces deux données. Les charges surfaciques particulaires ont été estimées en considérant que les largeurs des trois types de surface (trottoir = 2,5 mètres ; caniveau = 0,4 mètre ; et, demi-chaussée = 3,6 mètres), la somme des trois correspondant à la largeur d'une demie-rue de 6,5 mètres.

Les principales conclusions issues des résultats de cette campagne (Bris *et al.*, 1999) sont :

- ⇒ Les teneurs métalliques présentent une variabilité importante au sein du tronçon de rue. Par exemple, pour le caniveau, les valeurs minimales et maximales (en $\text{mg.kg}^{-1} \text{ m.s.}$) sont de 1,1 et 2,4 pour le cadmium ; de 115 et 1 623 pour le cuivre ; de 529 et 6 819 pour le plomb ; et, de 1 444 et 2 701 pour le zinc. Le plomb et le zinc sont les éléments ayant les teneurs les plus fortes dans les trois types de dépôts.
- ⇒ Les teneurs moyennes sont supérieures au niveau du trottoir par rapport aux autres surfaces, sauf dans le cas du plomb où les teneurs les plus élevées se situent dans les particules de caniveau. Ceci est probablement dû au stationnement des véhicules et de l'émission importante de gaz d'échappement à cet endroit de la rue.
- ⇒ Les 4 métaux analysés se répartissent différemment entre les particules inférieures et supérieures à 100 μm . Ainsi, le cuivre et le plomb ont des teneurs moyennes dans la fraction grossière nettement supérieure à la fraction fine, le phénomène inverse survenant pour le cadmium et le zinc (Figure III.1).
- ⇒ Les charges surfaciques métalliques moyennes sont équivalentes au niveau du trottoir et de la chaussée, les charges les plus fortes étant dans le caniveau. Ceci provient du fait que la majeure partie du dépôt de rue (en masse) se situe dans cette partie de la rue.

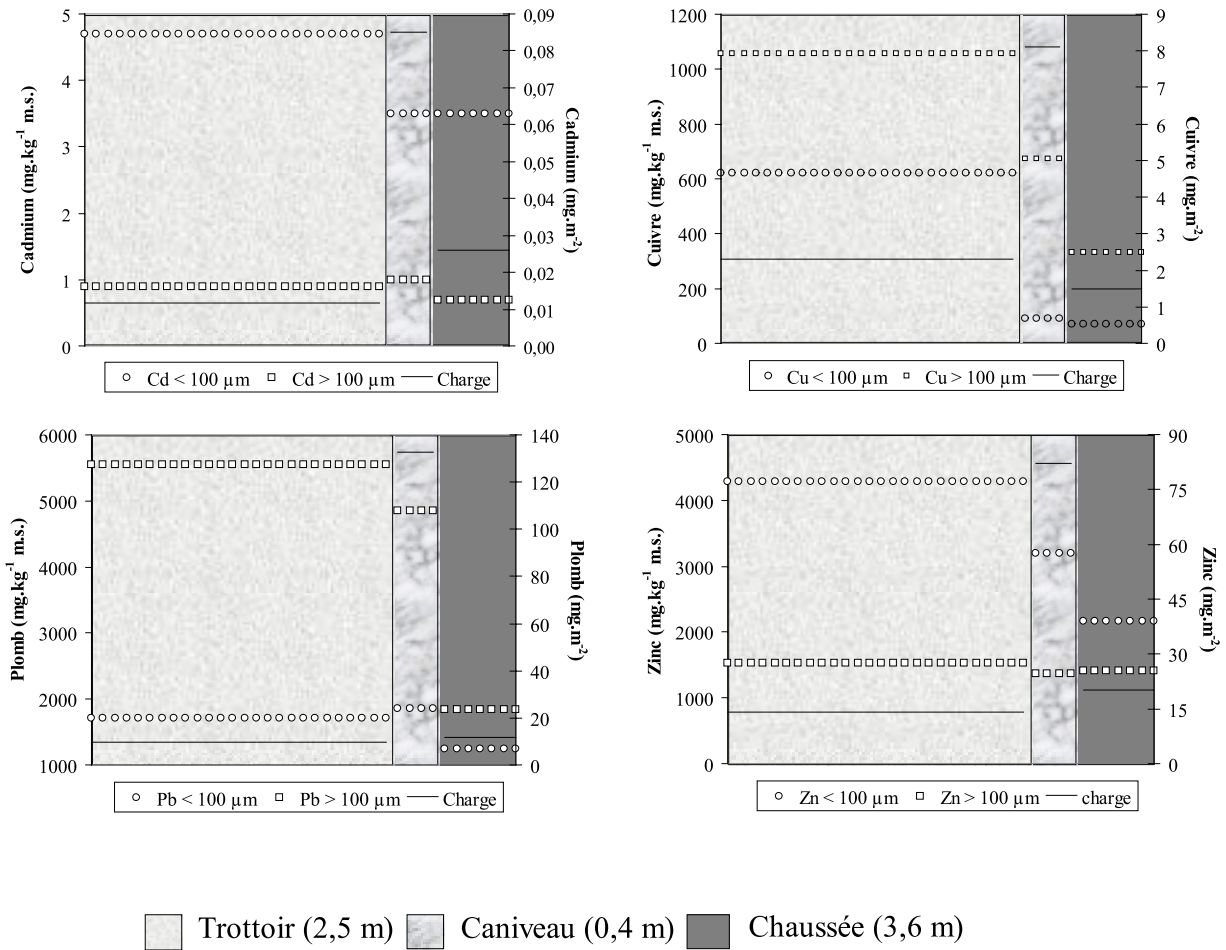


Figure III.1 : Teneur et charge surfacique moyenne de cadmium, de cuivre, de plomb et de zinc mesurées sur les trois surfaces de la rue de Béarn à Paris (valeurs moyennes ; n = 6)

III.2.2.3 – Comparaison avec une autre technique de prélèvement des dépôts de rue

La seconde technique de prélèvement qui a été utilisée pour prélever les stocks de particules sur les surfaces urbaines de la rue de Béarn est une méthode utilisant un jet sous pression (Dulac, 1997). Le principe est de nettoyer au jet un tronçon de demi-rue (trottoir + caniveau + 1/2 chaussée). Le jet utilisé a été fourni par la Ville de Paris avec un engin dont le volume de la cuve est de 1 500 litres. L'eau s'écoule et s'accumule dans un barrage constitué de deux plaques de bois aggloméré (h = 50 cm), étanchéifiées avec du ciment, barrant ainsi le caniveau et une partie de la chaussée (Figure III.2). Les prélèvements à l'aide des deux techniques se sont déroulées le 19/06/97 : la durée de temps sec précédant l'échantillonnage est de 5 jours (pluie du 14/06/97, H_{total} = 11,2 mm, I_{max} = 76 mm.h⁻¹ ; I_{moy} = 4,5 mm.h⁻¹).

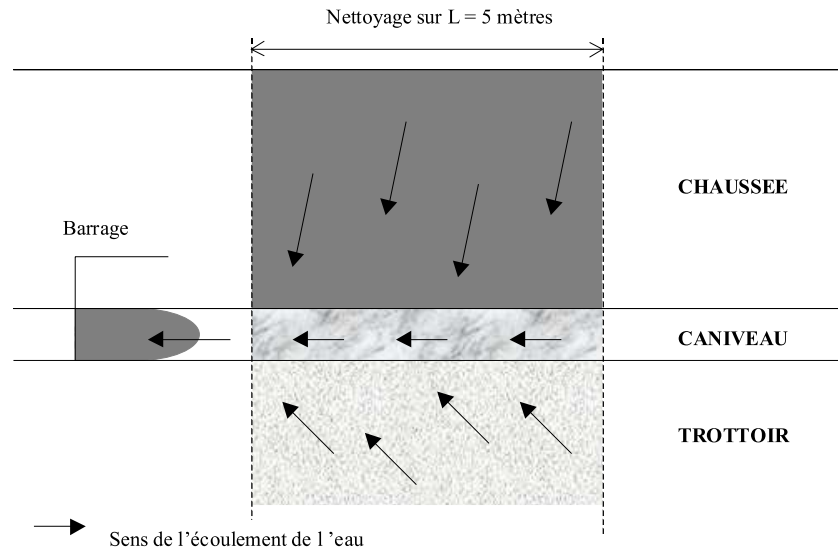


Figure III.2 : Schéma de principe du nettoyage des rue au jet (d'après Dulac, 1997)

Les résultats obtenus doivent être considérés avec beaucoup de précaution car les calculs de charges surfaciques (de MES et de métaux) ont été réalisés sur un très faible nombre d'échantillons (Tableau III.5). De plus, pour les calculs des charges métalliques transportées par les eaux de ruissellement de chaussées et de trottoirs, qui correspondent aux stocks mobilisables par la pluie, les incertitudes sont grandes et donc l'intervalle min-max permet seulement d'obtenir un ordre de grandeur. Les stocks métalliques évalués par la méthode de Bris *et al.* (1999) donnent les valeurs les plus élevées : ce sont ces données qui approchent probablement le mieux le dépôt total. La méthode de Dulac (1997) échantillonne des charges métalliques 2 à 10 fois plus faibles. Et, en considérant les charges métalliques transportées par la pluie comme étant représentatives d'un stock mobilisable, celui-ci ne représente au maximum que 10 à 40 % des charges métalliques accumulées sur la rue.

Tableau III.5 : Charges surfaciques mesurées à l'aide des deux techniques de prélèvement des dépôts sur la rue de Béarn le 19/06/97 : comparaison avec les charges transportées par un événement pluvieux moyen (extrapolation de la mesure sur 3 avaloirs à l'ensemble du bassin versant ; valeurs minimales et maximales pour 12 pluies)

Méthode récolte	Site	MES (g.m ⁻²)	Cd (µg.m ⁻²)	Cu (mg.m ⁻²)	Pb (mg.m ⁻²)	Zn (mg.m ⁻²)
Humide + brossage	Rue Béarn, Bris (1997), n = 2	12,0	112,8	3,3	20,4	60,5
Jet sous pression + brossage	Rue Béarn, Dulac (1997), n = 1	3,5	16,3	1,8	6,5	13,1
Pluie	BVUE (n = 12 pluies)	0,04 – 5,9	0,7 – 12,1	0,09 à 1,4	0,2 – 5,1	1,0 – 9,7

Les résultats de cette comparaison démontre que la définition du terme stock est très délicate et ambiguë. Trois catégories de stocks semblent se démarquer :

⇒ Le stock prélevé par la méthode de Bris *et al.* (1999) est probablement très voisin du dépôt total de particules et de métaux accumulés sur la rue de Béarn dont une fraction

est non entraînée lors d'un événement pluvieux. Cette méthode apparaît être la meilleure pour une caractérisation fine des trois types de dépôts de rue à l'échelle d'un tronçon.

⇒ Le stock transporté par la pluie jusqu'aux avaloirs par suite du ruissellement sur la rue ; ce stock représente un dépôt mobilisable par temps de pluie qui est probablement nettement inférieur en moyenne au stock total.

⇒ Et la méthode utilisée par Dulac (1997) permet d'échantillonner un stock intermédiaire qui englobe le stock mobilisable par la pluie et une fraction du dépôt total.

III.2.3 – Variabilité des dépôts de rue à l'échelle du bassin versant du Marais

La technique de prélèvement des dépôts de rue mise au point par Bris *et al.* (1999) est une méthode efficace pour estimer les stocks de polluants accumulés sur les rues sur une petite échelle spatiale, à savoir celle du tronçon de rue. Mais, les traitements et les analyses des échantillons sont très longs. Afin de pouvoir réaliser une évaluation de l'hétérogénéité des dépôts de rue à l'échelle d'un bassin versant entier, comme celui du Marais à Paris, la technique de prélèvement utilisée par Dulac (1997) a été préférée tout en sachant que le stock échantillonné n'est pas le dépôt total.

L'échantillonnage de l'ensemble des rues du Bassin Versant Urbain Expérimental étant impossible, ces dernières ont été rassemblées en 7 groupes distincts (Gromaire-Mertz, 1998) (Tableau III.6). Les rues correspondant aux groupes 1 à 7 sont répertoriées dans l'Annexe III.2.

Tableau III.6 : Caractéristiques des 7 groupes de rues identifiées (d'après Gromaire-Mertz, 1998)

Groupe	n	Caractéristiques des groupes de rues						
		Voies	Stationnement	Etat du revêtement	Trottoir	Pente	Circulation auto et piétonne	Commerces
G'1	2	2 ou 3			Larges à très larges	0,5 à 2 %	Très importante	Nombreux
G'2	3	1	Oui	Usé	Assez étroits	0,5 à 2 %	Faible	Peu
G'3	3	1 ou 2	Oui		Larges	0,5 à 2 %	Moyenne	Peu
G'4	1	1	Oui	Usé		0,5 à 7 %	Moyenne	
G'5	3	1	Oui	Bon état		< 2 %	Faible	Non
G'6	3	1 ou 2	Peu	Bon état	Etroits	0,5 à 2 %	Faible	Non
G'7	3	1	Peu ou non		Etroits	< 2 %	Importante	Oui

Ainsi, 18 tronçons de rue ont été échantillonnés les 11 et 19 Juin 1997. Les résultats ont été exprimés en terme de charge surfacique (mg.m^{-2}), la surface lavée et échantillonnée étant connue précisément (Figure III.3, Annexe III.2). Les charges surfaciques des 4 métaux traces présentent des variabilités inter et intra-groupes significatives, induisant une hétérogénéité marquée des dépôts sur

l'ensemble de la voirie du bassin versant du Marais. Sur l'ensemble de celui-ci, les valeurs minimales et maximales mesurées sont :

- ⇒ *Cadmium* : de 0,01 à 0,06 mg.m⁻² (rapport max / min = 6) ;
- ⇒ *Cuivre* : de 0,8 à 8,3 mg.m⁻² (rapport max / min = 10) ;
- ⇒ *Plomb* : de 3,3 à 28,7 mg.m⁻² (rapport max / min = 9) ;
- ⇒ *Zinc* : de 6,5 à 42,3 mg.m⁻² (rapport max / min = 7).

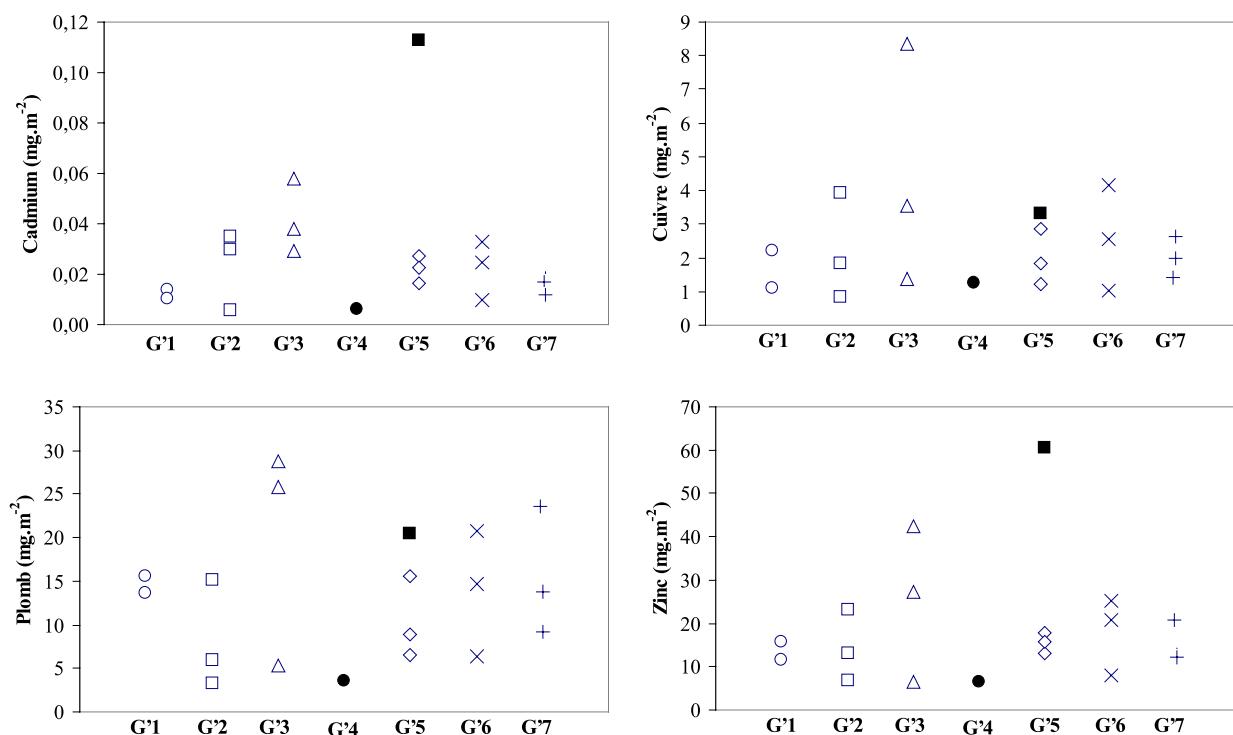


Figure III.3 : Charges surfaciques de cadmium, de cuivre, de plomb et de zinc dans les sept groupes de rues du Bassin Versant Urbain Expérimental du Marais à Paris : le nombre d'échantillon et les caractéristiques des différents groupes sont listées au Tableau III.6 ; les charges surfaciques obtenues par la méthode de Bris *et al.* (1999) sont mentionnées sur le graphique (■ dans le groupe G'5)

Les fortes variabilités au sein des groupes de rue ne permet pas de relier les charges mesurées avec les caractéristiques typologiques de chacun d'eux. L'influence de la circulation automobile, citée souvent comme étant un facteur clé dans les charges métalliques mesurées, notamment de plomb (Al-Rajhi *et al.*, 1996 ; Colandini et Legret, 1995 ; Ellis et Revitt, 1982 ; Fergusson et Simmonds, 1983), n'apparaît pas significative dans le cas du bassin versant urbain du Marais. Par contre, l'encombrement de la chaussée peut avoir un impact sur les charges mesurées. Le cas de la rue Vieille du Temple (Groupe G'3), présentant les charges les plus élevées pour les 4 métaux mesurés, illustre ce phénomène. Cette rue en sens unique présente un trafic dense dont la fluidité est fortement perturbée : les véhicules sont souvent à l'arrêt.

III.2.4 – Rôle du lavage de la voirie

Sur le site du Bassin Versant Urbain Expérimental du Marais, 3 types de nettoyage de la voirie sont réalisés à des fréquences différentes (Gromaire-Mertz, 1998) :

① **Balayage manuel** : ce nettoyage est réalisé quotidiennement et consiste en un lavage des caniveaux par ouverture des bornes fontaines et un balayage de tous les déchets visibles vers l'avaloir. Le volume d'eau utilisé et l'"intensité" du balayage sont fortement dépendants de l'éboueur.

② **Lavage au jet d'eau sous pression** (Figure III.4) : ce nettoyage est effectué par des arroseuses-laveuses équipées d'un jet d'eau. L'eau utilisée est celle prélevée au niveau des bornes fontaines sans ajout d'additif. La vitesse d'avancement des véhicules varie de 1 à 8 km.h⁻¹ en fonction des caractéristiques du site à nettoyer, la vitesse moyenne étant de 2 km.h⁻¹. La pression des jets d'eau est de 15 bars avec un débit de 8 à 15 m³.h⁻¹. La fréquence de nettoyage varie de 2 à 5 fois par semaine selon la voirie concernée.



Figure III.4 : *Lavage au jet d'eau sous pression effectué sur la voirie du bassin versant du Marais à Paris*

③ **Aspiration mécanique et brossage** : pour ce faire, les services de la Mairie de Paris utilisent des aspiratrices de chaussées motorisées équipées d'un gicleur servant à humecter la chaussée devant l'engin, d'une buse d'aspiration centrale et de deux brosses rotatives balayant une largeur de 1 à 2 mètres. Les déchets variés sont stockés dans une cuve. La zone traitée couvre le caniveau et une largeur de chaussée d'environ 1 mètre (lorsqu'il n'y a pas de voitures en stationnement). Ce nettoyage par aspiration est réalisé quotidiennement (sauf samedi et dimanche) dans l'ensemble des rues du 3^{ème} arrondissement et quelques rues du 4^{ème} arrondissement.

En période de gel, seul le nettoyage par balayage à sec des caniveaux est entrepris. Le lavage au jet d'eau sous pression et l'aspiration sont suspendus pour des températures ambiantes inférieures à 1°C du fait de risque de verglas. Seule l'efficacité de la première méthode de nettoyage de la voirie a été étudiée par échantillonnage des particules présentes au niveau des trois types de surface de rue (chaussée, caniveau et trottoir) à l'aide de la méthode de Bris *et al.* (1999) avant et après le lavage de la rue par l'utilisation d'un jet d'eau sous pression (méthode de Dulac (1997)). Cette approche permet d'avoir une idée de l'efficacité du nettoyage au jet (exprimée en pourcentage de la charge initiale) sur les charges particulaires et métalliques des trois surfaces de la rue. Malgré les grandes variabilités observées, les résultats de Bris *et al.* (1999) (Annexe III.1) montrent que les charges surfaciques de MES, de cuivre, de plomb et de zinc sont réduites de 0 à 80 % sur la chaussée, le caniveau et le trottoir après un lavage au jet d'eau sous pression. Les résultats concernant le cadmium conduisent à des conclusions identiques (Figure III.5). L'efficacité du nettoyage au jet d'eau sous pression est meilleure sur la chaussée (de 50 à 80 %) et le trottoir (de 50 à 70 %) que dans le caniveau (de 0 à 40 %). Le rôle du caniveau est de canaliser et de permettre le transport des eaux de lavage vers l'avaloir. Le nettoyage au jet est peu axé sur cette partie de la chaussée ; seul le balayage des débris divers vers la bouche d'égout est essentiellement entreprise. Des charges surfaciques sont parfois supérieures après le lavage du fait qu'il y a parfois une redistribution des particules (fines essentiellement) sur l'ensemble de la demi-rue (Bender et Terstriep, 1984), du fait de l'hétérogénéité importante des dépôts sur l'ensemble de la rue (Bris *et al.*, 1999), mais aussi des incertitudes concernant la mesure.

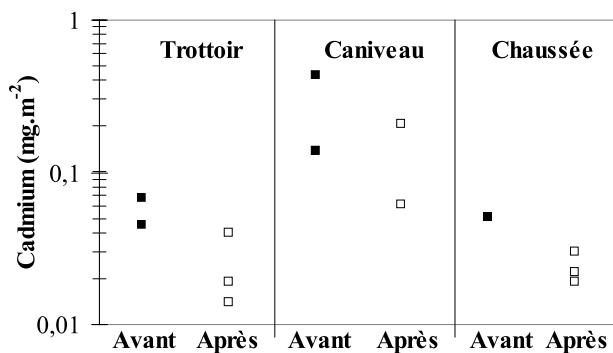


Figure III.5 : Charges surfaciques de cadmium mesurées avant et après le lavage au jet le 19/06/96 sur la rue de Béarn à Paris

III.3 - CONCLUSIONS

L'objectif de caractérisation des dépôts de trois surfaces urbaines (chaussée, caniveau et trottoir) sur le site du Bassin Versant Urbain Expérimental du Marais à Paris a permis la mise au point d'une méthode de prélèvement originale et performante. En effet, l'emploi d'un appareil domestique (laveur de moquette) et d'un brossage, associé à un collecteur de type cyclone permet des efficacités de récupération de l'ordre de 95 % (essais sur le sol du laboratoire), et ce même pour les particules de taille inférieure à 50 μm . Cette technique, lourde à mettre en œuvre en milieu urbain dense, permet toutefois la caractérisation des stocks de dépôts urbains à petite échelle (tronçon de rue). En effet, cette méthode de prélèvement, par comparaison avec l'utilisation du jet d'eau sous pression et avec la pluie, échantillonne un stock probablement proche du dépôt total.

Les dépôts de rues du bassin versant du Marais à Paris se caractérisent par des teneurs métalliques fortes, le plomb et le zinc étant les métaux les plus abondants. La variabilité des charges métalliques surfaciques ($\text{mg}\cdot\text{m}^{-2}$) s'est avérée importante au sein d'une même rue, mais également au niveau du bassin versant entier. Bien que cela n'ait pu être clairement montré, la typologie propre de chaque rue, notamment les caractéristiques du trafic (lent ou rapide, densité) et du stationnement, semblent jouer un rôle important dans la distribution des charges métalliques.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE III

Al-Rajhi M.A., Seaward M.R.D. et Al-Aamer A.S. (1996). Metal levels in indoor and outdoor dust in Riyadh, Saudi Arabia, **Environmental International**, 22 (3), 315 - 324.

Archer A. et Barratt R.S. (1976). Lead levels in Birmingham dust, **The Science of the Total Environment**, 6, 275 - 286.

Artières O. (1987). Les dépôts en réseau d'assainissement unitaire : origine, caractéristiques, pollution, transport, **Thèse de Doctorat**, Université Louis Pasteur de Strasbourg, 209 p.

Ball J.E., Jenks R. et Aubourg D. (1996). Dry weather build-up of constituents on road surfaces, **Proceedings of the 7th International Conference on Urban Storm Drainage**, Hannover (Allemagne), 785 - 790.

Barratt R.S. (1990). An assessment of dust analyses : with particular reference to lead and certain other metals, **Intern. J. Environ. Anal. Chem.**, 40, 77 - 97.

Beckwith P.R., Ellis J.B., Revitt D.M. et Oldfield F. (1986). Heavy metal and magnetic relationships for urban source sediments, **Physics of the Earth and Planetary Interiors**, 42, 67 - 75.

Bender G.M. et Terstriep M.L. (1984). Effectiveness of street sweeping in urban runoff pollution control, **The Science of the Total Environment**, 33, 185 - 192.

Buffet J.L. (1985). La pollution routière chronique : son impact sur le milieu aquatique, **Rapport de DEA "Sciences et Techniques de l'Environnement"**, ENPC, ENGREF, Université Paris XII – Val de Marne, 56 p.

Butler D., Thedchanamoorthy S. et Payne J.A. (1992). Aspects of surface sediment characteristics on an urban catchment in London, **Water Science and Technology**, 25(8), 13 - 19.

Bris F.J. (1997). Le dépôt sur les surfaces urbaines : mise au point d'une méthode d'échantillonnage, **Rapport de DEA "Sciences et Techniques de l'Environnement"**, ENPC, ENGREF, Université Paris XII - Val de Marne, 55 p. + annexes.

Bris F.-J., Garnaud S., Apperry N., Gonzalez A., Mouchel J.-M., Chebbo G. et Thévenot D.R. (1999). A street deposit sampling method for metal and hydrocarbon contamination assessment, **The Science of the Total Environment**, accepté pour publication.

Colandini V. et Legret M. (1995). Pollution métallique contenue dans les produits de décolmatage de chaussées poreuses urbaines, **T.S.M. L'Eau**, 11, 868.

Culbard E.B., Thornton I., Watt J., Wheatley M., Moorcroft M. et Thompson M. (1988). Metal contamination in british urban dusts and soils, **J. Environmental Quality**, 17 (2), 226 - 234.

Davies D.J.A., Watt J.M. et Thornton I. (1987). Lead levels in Birmingham dusts and soils, **The Science of the Total Environment**, 67, 177 - 185.

Deletic A., Maksimovic C. et Ivetic M. (1997). Modelling of storm wash-off of suspended solids from impervious surfaces, **Journal of Hydraulic Research**, 35 (1), 99 – 118.

Duggan M.J. (1984). Temporal and spatial variations of lead in air and in surface dust - Implications for monitoring, **The Science of the Total Environment**, 33, 37-48.

Dulac P. (1997). Contribution des eaux de ruissellement à la pollution en réseau unitaire, **Rapport de DEA "Sciences et Techniques de l'Environnement"**, ENPC, ENGREF, Université Paris XII - Val de Marne, 51 p. + annexes.

Ellis J. B. et Revitt M. (1982). Incidence of heavy metals street surface sediments : solubility and grain size studies, **Water, Air, and Soil Pollution**, 17, 87 - 100.

Fergusson J.E. et Simmonds P.R. (1983). Heavy metal pollution at an intersection involving a busy urban road in Christchurch, New Zealand, 1. Levels of Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Cd and Pb in street dust, **New Zealand Journal of Science**, 26, 219 - 228.

Fergusson J.E. et Ryan D.E. (1984). The elemental composition of street dust from large and small urban areas related to city type, source and particle size, **The Science of the Total Environment**, 34, 101 - 116.

Gromaire-Mertz M.-C. (1998). La pollution des eaux pluviales urbaines en réseau d'assainissement unitaire : caractéristiques et origines, **Thèse de Doctorat**, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, 507 p. + annexes.

Grottker M. (1987). Runoff quality from a street with medium traffic loading, **The Science of the Total Environment**, 59, 457 - 466.

Hamilton R.S., Revitt D.M. et Warren R.S. (1984). Levels and physico-chemical associations of Cd, Cu, Pb and Zn in road sediments, **The Science of the Total Environment**, 33, 59-74.

Hamilton R.S., Revitt D.M., Warren R.S. et Duggan M.J. (1987). Metal mass balance studies within a small highway dominated catchment, **The Science of the Total Environment**, 59, 365 - 368.

Harrison R.M., Laxen D.P.H. et Wilson S.J. (1981). Chemical associations of lead, cadmium, copper and zinc in street dusts and roadside soils, **Environmental Science and Technology**, 15 (11), 1378 - 1383.

Madany I.M., Akhter M.S. et Al Jowder O.A. (1994). The correlations between heavy metals in residential indoor dust and outdoor street dust in Bahrain, **Environment International**, 20 (4), 483 - 492.

Pitt R. (1996). Accumulation, washoff and size distributions of stormwater particulates, Dans "**Solids in Sewers : characteristics, effects and controls of sewer solids and associated pollutants**", *Scientific and Technical report of the International Association on Water Quality (IAWQ)*, Londres, 22 p.

Revitt D.M., Hamilton R.S. et Warren R.S. (1990). The transport of heavy metals within a small urban catchment, **The Science of the Total Environment**, 93, 359 - 373.

Sartor J.D. et Boyd G.B. (1972). Water Pollution Aspects of Street Surface Contaminants, **Rapport n° EPA R2-72-08**, Washington.

Sartor J.D., Boyd G.B. et Agardy F.J. (1974). Water pollution aspects of street surface contaminants, **Journal WPCF**, 46 (3), 458 - 467.

Vernin N. (1992). Le nettoyage des chaussées : un moyen préventif de lutte contre la pollution des eaux pluviales, **Rapport de DEA "Sciences et Techniques de l'Environnement"**, ENPC, ENGREF, Université Paris XII – Val de Marne, 100 p.

Science of the Total Environment, en cours de publication

**A STREET DEPOSIT SAMPLING METHOD FOR
METAL AND HYDROCARBON
CONTAMINATION ASSESSMENT**

François – Jérôme BRIS, Stéphane GARNAUD, Nicole APPERRY,
Ana GONZALEZ, Jean-Marie MOUCHEL, Ghassan CHEBBO and
Daniel R. THEVENOT

Cereve, Postal address : Faculté de Sciences et Technologie, Université Paris XII -
Val de Marne, 61 Avenue du Général de Gaulle, 94010 Créteil Cedex, France

ABSTRACT

Urban surface contamination, by atmospheric deposits as well as human activities, is a major concern for urban pollution management. Besides coarse street deposits which are clearly perceived and easily removed, suspended solid (SS) surface loads and contamination by heavy metals and hydrocarbons are rarely assessed although they could be of major importance with regards to combined or separate server overflow (CSO and SSO) impacts. Both dry and wet vacuum sampling procedures have been first compared, in the laboratory, using dry and sieved clay or street deposits. Then the wet vacuum sampling procedure has been refined, coupling the injection of water and the hand brushing of the surface prior to its vacuum cleaning, and evaluated on a car parking area close to the University. Finally this procedure has been assessed on Béarn street, within the « Le Marais » district in Paris centre, and 34 samples have been analysed for metal and 8 for aromatic hydrocarbon contamination. Heavy metal concentrations (0.1 - 1.7 g.kg⁻¹ d.w. Cu, 0.9 - 6.1 g.kg⁻¹ d.w. Pb and 1.5 - 4.6 g.kg⁻¹ d.w. Zn) within street deposit samples collected in Paris centre, indicate a high contamination, especially for copper and zinc, as compared to reported data. Total polyaromatic hydrocarbons (PAHs) are in the 3 - 11 mg.kg⁻¹ d.w. range, thus ca. 10 times less contaminated than dry atmospheric deposits. This paper presents data obtained and discusses the difficulties encountered when sampling street deposits in busy areas of a town like Paris. The water jet street cleaning procedure used by Paris city workers was tested for its efficiency, by comparison of surface loads before and after the cleaning

procedure. Although solids cleaning efficiency is highly variable (20 - 65 %) and somewhat higher for particles larger than 100 μm , particulate metal cleaning efficiency is even more variable (0 - 75 %) and particulate PAHs appear not to be significantly removed.

KEY WORDS

Urban deposits, street, particles, metal, hydrocarbons, PAH, sampling method, vacuum, urban catchment, street cleaning, water jet.

INTRODUCTION

Urban surfaces receive deposits issued from more or less remote sources (car traffic, industries, waste incineration, domestic heating....), through atmospheric transport as well as from local human activities. The sampling of dry and wet atmospheric deposits can be easily achieved either directly or through a roof outlet. The sampling of street and footpath deposits might be even simpler but it is actually much more difficult to achieve if the sample representativeness is taken into account. Soils are generally much more polluted in the immediate vicinity of major roads [Harrison and Johnston, 1985; Hewitt and Rashed, 1991], which suggests that a significant part of pollution due to traffic has a very short residence time in the atmosphere, and cannot be measured by atmospheric deposition sampling techniques. However, both remote and locally produced deposits contribute to urban runoff pollution. Their quantity, their composition, but also their physical characteristics (at least their grain size) should be characterised in order to determine their transport under wet or dry conditions, related both to urban wash off as well as to the efficiency of usual street cleaning procedures.

Street deposits have been mostly sampled by sweeping [Al-Rajhi *et al.*, 1996; Duggan, 1984; Gulson *et al.*, 1994; Madany *et al.*, 1994; Ogunsola *et al.*, 1994] or brushing [Archer and Barratt, 1976; Culbard *et al.*, 1988; Davies *et al.*, 1987; Fergusson and Simmonds, 1983]. Since these techniques may discriminate between finer and coarser particles, vacuum sampling has also been suggested [Ball *et al.*, 1996;

Butler *et al.*, 1992]. Besides dry sampling procedures, alternative methods for collecting street deposits have used a water jet connected to the fire hydrant or a rain simulator : they showed collection efficiencies larger than sweeping or brushing [Ellis, 1986; Ellis *et al.*, 1986; Sartor *et al.*, 1974] but they require heavy equipment. It was decided to develop a lighter wet method based on a domestic « floor and carpet » wet vacuum cleaner and to compare its collection efficiency with that of a standard vacuum cleaner. After validation of these sampling procedures both in the laboratory and on a car park area, street deposit surface loads and their contamination were assessed within the experimental urban catchment of central Paris in the « Le Marais » district [Gromaire-Mertz *et al.*, 1998a]. As this experimental catchment contained atmospheric deposits [Garnaud *et al.*, 1999] as well as roof, street and yard runoff water sampling devices, it was possible to compare the contamination of several types of particles inside this densely urbanised catchment. Finally, we attempted to assess the efficiency of one of the street cleaning procedures commonly used within Paris city, i.e. the water jet on road and footpath.

MATERIAL AND METHODS

Vacuum cleaners

Two domestic vacuum cleaners have been used : a conventional model for dry and wet surfaces (Kärcher 2001, France) and a « floor and carpet » model (Kärcher 555c). Both models present the same flow characteristics (58 l.s^{-1} , 150 mbar depression), the latter model being completed with a water jet (1 l.min^{-1} at 1 bar) whose outlet is 1 cm apart from the vacuum inlet (22 cm x 4 mm wide). Both devices have been modified by introduction of a 34 litre high density polyethylene container. In the case of dry vacuum cleaner, this container was initially filled with 1 litre of water. Containers were designed to act as hydrocyclons and enable fine particle sample collection. Finally, for field experiments, a 220 V AC generator (2

500 W) was used for power supply. As shown on Fig.1 the sampling area was delimited by a 80 x 80 cm plastic frame.



Fig. 1 Floor and carpet vacuum cleaner modified for urban deposit sampling : domestic cleaner for floor and carpet (Kärcher model 555 c) and high density polyethylene vessel (34 l). Street deposit sampling area is determined by a 80 × 80 cm plastic frame : here the studied surface is a University laboratory floor covered with dried and sieved sediments

Sampling sites

Three sites have been used, two for validation and one for urban deposit characterisation.

The floor of the Cereve laboratory at Créteil was used for the primary experiments. It is made of 5 x 5 cm tiles connected with 3 mm wide and ca. 1 mm deep cement junctions.

An asphalt covered car park area close to the University was used for assessing the efficiency of hand brushing combined with wet vacuum sampling on April 25th (1997), which followed an exceptional period of 50 days without rain, and on May 31st, after 7 days of dry weather, and finally on June 7th, immediately after a heavy rain.

Within the urban experimental catchment set-up at Paris centre in the « Le Marais » district (42 ha, 78 % impervious, 12 500 inhabitants) [Gromaire-Mertz *et al.*, 1998a], Béarn street was selected for field experiments, even though it is not situated upstream of any street runoff samplers (Fig. 2). Reasons for this choice are the relatively large roadway width (8 m with gutters) as well as the width of its footpath (2.5 m), with low traffic (ca. 100 vehicles per day) and commercial activity (1 school, 2 restaurants and a police station) and homogeneous surfaces (paved footpath and asphalt road). Two sampling campaigns have been organised in Béarn street. The first campaign was performed on June 12th (1997), 24 h after a small storm (3 mm total, 22 mm.h⁻¹ maximum – evaluated on 0.2 mm rainfall depth steps - and 2.7 mm.h⁻¹ mean intensity). The second campaign was performed on June 19th, 5 days after a stronger storm (11 mm total, 76 mm.h⁻¹ maximum and 4.5 mm.h⁻¹ mean intensity). On June 19th, a careful cleaning of Béarn street was organised with a water jet vehicle, commonly used by the Paris city street management department, in order to assess the street cleaning efficiency with such equipment.

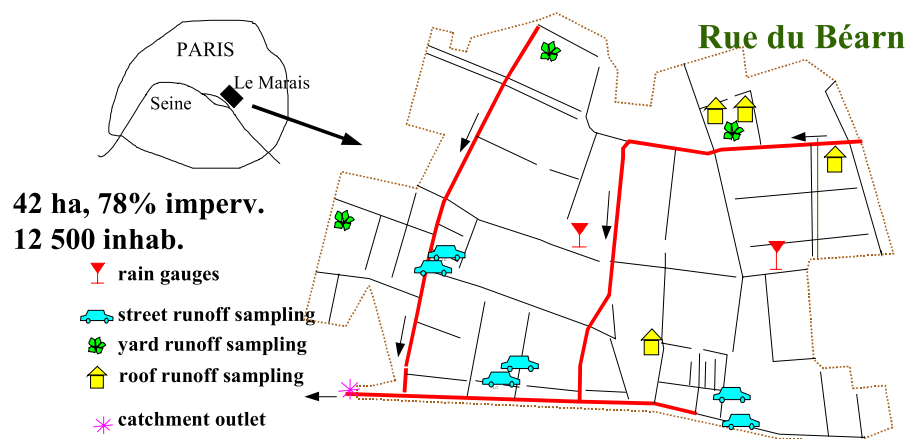


Fig. 2 Urban experimental catchment, at Paris centre, within "Le Marais" district and location of Béarn street [Gromaire-Mertz *et al.*, 1998b]

Methods

Collection efficiency assessment on the laboratory floor

A cleaned section of the laboratory floor was given a hand-spread surface load of calcinated and sieved particles consisting of 0.5 to 10 g.m⁻² of dried and sieved solids : either clay (< 50 µm) (kaolin) or 200 to 2 000 µm gutter sediment collected at the “Le Marais” experimental catchment site in central Paris. In the case of clay, a suspension in water (ca. 50 ml.m⁻²) was spread on the experimental floor and air dried. Calcination of «Le Marais» particles avoids further aggregation of particles and allows a significant evaluation of grain sizes. Both types of particles were sampled twice with both types of vacuum cleaners. SS were collected from the 34 litre container, which was further rinsed with 0.5 litre water, and the collected suspension was centrifuged at 5 000 rpm during 20 min (Jouan GR 412). Between 0.3 and 6 g solids were collected from the centrifugation tube, dried and weighed.

Collection efficiency assessment on the University car park

After selection of an apparently homogeneous area of the University car park, the wet sampling procedure was repeated 4 times on the same area either with or without a hand brushing step. In each case, 4 litres of water were injected and the vacuum inlet was motioned at ca. 5 cm.s⁻¹, in parallel stripes, along four possible directions inside the area delimited by the 80 x 80 cm frame. For the hand brushing step, ca. 250 ml of water was first introduced over one fourth of the delimited area, particles were hand brushed in the direction of the centre of the frame and this SS slurry was sucked without further water injection. Such injection - brushing - suction procedure was repeated 4 times before a «regular» injection - suction step was achieved in one of the four possible directions. Whereas the regular wet vacuum sampling procedure needed ca. 20 min per 80 x 80 cm unit area, the wet and brush vacuum sampling needed ca. 30 min, taking into account the 34 litre container emptying and rinsing time. In

both cases SS samples were sieved, centrifuged, air dried and weighed.

Street deposit sampling

Road, gutter and footpath surfaces were sampled using water jet and hand brushing, the vacuum inlet being moved only in two opposite directions at a lower velocity (ca. 2.5 cm.s^{-1}) in order to use the same amount of water (4 litres). Both operations were separated by a hand brushing step, as described above. Gutter areas were not suitable for the frame set-up : instead a 40 cm wide and 1 m long area was sampled. In order to avoid heterogeneity of collected samples, coarse solids larger than 4 mm were discarded on all sites.

In order to avoid a too long sampling procedure which should have required car and pedestrian traffic interruption, the operation was conducted with four people : two persons for the vacuum equipment handling, one person for street brushing and one person for sample collection and vessel cleaning. It was necessary to carry the vacuum cleaner, the power supply and the necessary containers in a standard commercial vehicle. : 25 bottles were used for sample collection (4 litres), initially filled with reverse osmosis water (after nitric acid cleaning procedure), three vessels for hydrocyclon (34 litres), i.e. for road, gutter and footpath sampling, respectively, and a 20 litre water tank for their cleaning between each sample collection.

Street runoff water sampling

Sampling procedures for urban runoff within the « Le Marais » experimental urban catchment have been previously described [Gromaire-Mertz *et al.*, 1998a; Gromaire-Mertz *et al.*, 1998b] : during individual rain events, bulk samples were collected within three gullies (street runoff) and one combined sewer, at the catchment outlet. These bulk samples were immediately filtered for dissolved and particulate pollutant determination. Whereas hydrocarbons were separately determined on both of these fractions, particulate metal

concentration was calculated by subtracting dissolved metal levels from bulk concentrations [Garnaud *et al.*, 1999].

Street deposit analysis

SS samples were sieved at 100 μm on a Nylon mesh (Bioblock), and further filtrated on a 0.7 μm GF/F Whatman membrane (pre-calcinated at 525°C during 2 h) for total suspended solid (TSS) determination after drying at 60°C and volatile suspended solid (VSS) determination after 2 h calcination at 525°C (Thermolyne, 48 000).

Duplicate sieved samples were digested using 18 + 2 ml concentrated nitric-perchloric acid mixture (Merck Suprapure) added to 1 g d.w. large particle (i.e. > 100 μm , collected above the Nylon mesh) or 20 ml fine particle (i.e. < 100 μm) suspension. The 50 ml filtrate was acidified at pH 1 with nitric acid. Metal concentrations in digested sub-samples were determined by flame or electrothermic furnace Atomic Absorption Spectrophotometry (AAS). Both particulate and dissolved sample digestion and quantification were validated using certified samples : NIST 1648 (urban particulate matter), BCR 146 R and 144 R (industrial and domestic sludge), NIST 1643 c (fresh water), SPS WW 1 and SW 2 (waste and surface water) (Promochem, Molshelm, France). Mean relative deviations from certified values were generally lower than 10 % (n = 6 - 10).

Dried fine particle samples were extracted in a Soxhlet apparatus over 24 h with a dichloromethane-methanol mixture (80 : 20 vol. : vol.). The solvent mixture was evaporated down to 5 ml under vacuum, and passed through a silica gel column for the separation of aliphatic and aromatic fractions. Both fractions were further evaporated down to ca. 250 μl under nitrogen flux, and analysed by GC-MS (Hewlett Packard HP G 1800A). Aliphatic and aromatic concentrations were determined using deuterated internal standards (n-C₂₄ D₅₀, phenanthrene-D₁₀ and pyrene-D₁₀, Euriso-top) [Estèbe *et al.*, 1997] added into the Soxlet apparatus before extraction. PAH extraction and GC-MS quantification procedures were validated using a marine sediment

certified sample (NIST 1941a); relative deviations as well as dispersion for triplicates were usually below 20 %.

RESULTS AND DISCUSSION

Validation of the sampling technique

Model sampling experiments performed with calcinated and sieved clay or gutter sediments deposited on the cleaned laboratory floor surface enable a clear discrimination between dry and wet vacuum cleaning procedures (Fig. 3). Although SS collection efficiencies reach 95 % with dry sampling for 200 - 2 000 μm particles and surface loads larger than 5 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$, wet vacuum collection efficiencies are always above 95 % whatever the particle size and surface loads.

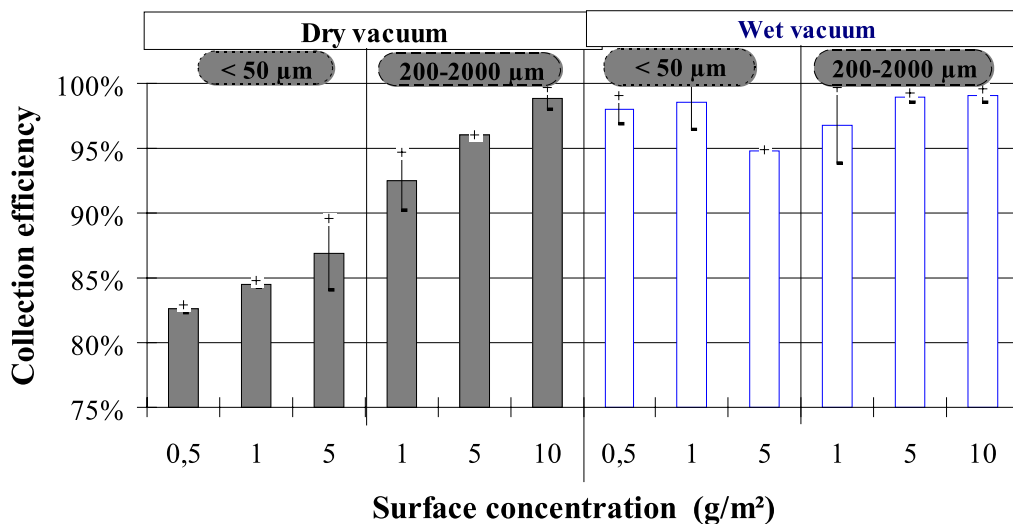


Fig. 3 Collection efficiencies of model experiments using dry (left diagram) or wet vacuum sampling (right one) and various surface concentrations of calcinated and sieved clay (< 50 μm) or gutter sediments (200 – 2 000 μm) deposited on the laboratory floor (see Fig. 1) : mean \pm dispersion of duplicates

As the laboratory floor, although presenting ca. 3 mm wide and 1 mm deep cement junctions, is much smoother than the asphalt road surface, the wet vacuum sampling procedure was applied to the University car park area. The wet vacuum sampling allowed a collection of 12.2 $\text{g d.w.}\cdot\text{m}^{-2}$ for the first assay and 1.5, 1.1 and 1.0 $\text{g d.w.}\cdot\text{m}^{-2}$ for three successive assays on the same area : the sum of these four samples represent a surface load of 15.9 $\text{g d.w.}\cdot\text{m}^{-2}$, which means that the first assay yielded only 80 % of this sum. A similar wet

assay was duplicated in another area of the same car park. The surface load obtained was 10.0 instead of 12.2 g d.w. m⁻² for the first step. A week later, the same car park was sampled for solid deposits, combining wet vacuum sampling and wet brushing. The surface loads obtained successively on the same area were 32.5, 9.3, 3.5 and 2.7 g d.w.m⁻² respectively, the sum reaching 48 g d.w.m⁻². This demonstrates the efficiency of the wet brushing both for the first assay (2.7 times larger surface loads) and for the sum of the four successive ones (3 times larger), although the dry weather period before the experiment with brushing was very short (less than one day versus 7 days). When comparing the fine particles fraction, i.e. smaller than 100 µm, 25.1 and 5.4 g d.w.m⁻² were obtained after four repetitions, either with or without hand brushing, while large particle collection was only doubled. This shows that the main effect of hand brushing is the mobilisation of finer particles. As such particles are usually described as more contaminated, it was decided to further use wet vacuum with wet brushing procedures. One should note that a 4 litre injection, even coupled with hand brushing, is insufficient for a total urban deposit sampling on an asphalt surface. Successive amounts of dust collected after each step do not constitute a geometric sequence, which would mean that a constant fraction of a total dust residual on the surface is sampled at any step. The ratio between successively collected fractions (R_{m+1}/R_m) increases with increasing step number. This result is understood as the occurrence of the easy collection of a limited amount of dust (mainly during the first step) followed by the more difficult collection of a large bulk of more strongly bound dust. The finer fraction appears more strongly bound to the asphalt surface than the coarser fraction, as long as the no-brushing technique is used, but the difference between both fractions becomes negligible as soon as the brushing technique is used. Brushing would therefore introduce less discrimination in sampling. Although the first sample represented only 70 % of the surface load determined after four repetitions, it was decided to limit sampling to one set of 4 litre water injection and

brushing in order to obtain a larger number of samples per campaign for field work on a street of Paris centre.

Urban sampling in Paris centre : street dust surface loads

As particle surface loads present large spatial variability, it was not possible to differentiate between samples collected after one and five days dry weather periods. Footpath loads were much lower (1.6 - 3.8 g d.w..m⁻², n = 6) than road (8.5 - 17 g d.w..m⁻², n = 6) and especially gutter loads (17 - 144 g d.w..m⁻², n = 6). Organic matter content of particles, as assessed by their volatile suspended solid ratio (VSS) contents, i.e. their weight loss at 550°C, were not significantly different for footpath and road particles, i.e. 16 - 22 and 17 - 23 % respectively, with gutter sediments being somewhat less organic (7 - 16 % VSS, n = 6). This difference between footpath and road dust on the one hand and gutter sediments, on the other, is also evidenced by the difference in relative loads of particles larger than 100 µm ; they reach 30 - 51, 22 - 37 and 41 - 76 %, respectively for footpath, road and gutter particles. This result is probably related to the street cleaning procedures of this district of historical Paris : street hydrants are opened daily, for 0.5 to 1 hour, and the finest sediments in gutters are transported to gullies.

Taking into account the respective widths of footpath (2.5 m), road (3.6 m for half width) and gutter (0.4 m) in Béarn street, the average estimate for street surface concentration of solids reached 9.4 g.m⁻² (Table 1).

Table 1. Béarn street deposit surface loads, metal contamination and metal surface loads : mean values obtained on June 12th 1997 (n = 6)

	Footpath	Gutter	1/2 Road	Total street	Gullies
Width (m)	2.5	0.4	3.6	13.0	-
Surface SS load (g.m⁻²)	3.3	40.5	10.2	9.4	-
Cu					
conc. (g.kg ⁻¹)	0.69	0.20	0.15	0.36	0.46
load (mg.m ⁻²)	2.3	8.1	1.5	2.2	
Pb					
conc. (g.kg ⁻¹)	2.9	3.3	1.2	2.0	1.7
load (mg.m ⁻²)	9.7	132.8	11.8	18.4	
Zn					
conc. (g.kg ⁻¹)	4.3	2.0	2.0	2.9	3.9
load (mg.m ⁻²)	14.2	82.2	20.2	21.7	

Urban sampling in Paris centre : metal and PAH concentration in street dust

Particles sampled during June 12th and 19th 1997 campaigns have been analysed for their metal and aromatic hydrocarbon (PAH) content.

Particulate metal concentrations present a large spatial variability (Fig. 4), the copper values being ca. 1 order of magnitude lower than lead and zinc. Taking into account the median, lower and upper deciles, it appears that footpath dust is much more concentrated in terms of copper than gutter and road samples ; corrosion of copper-containing urban furniture and building may be a significant source of contamination (Table 1). As shown on Fig. 4, these street deposits appear to be as contaminated as particles sampled at any of the gullies within the « Le Marais » experimental catchment (Fig. 2 : 15 samples). Their contamination is also similar to those of dry fallout particles sampled on the same site in 1996 - 1997, i.e. 0.8 - 2.9, 2.5 - 14.4 and 3.3 - 24.8 g.kg⁻¹ d.w. for copper, lead and zinc respectively

(lower-upper decile range, n = 28) [Garnaud *et al.*, 1999]. Unlike the studies of Sansalone and Buchberger [Sansalone and Buchberger, 1996], we observed similar or higher concentrations of copper and lead in the coarser fraction (> 100 µm) compared to the finer fraction, the concentrations were higher in the finer fraction only for zinc.

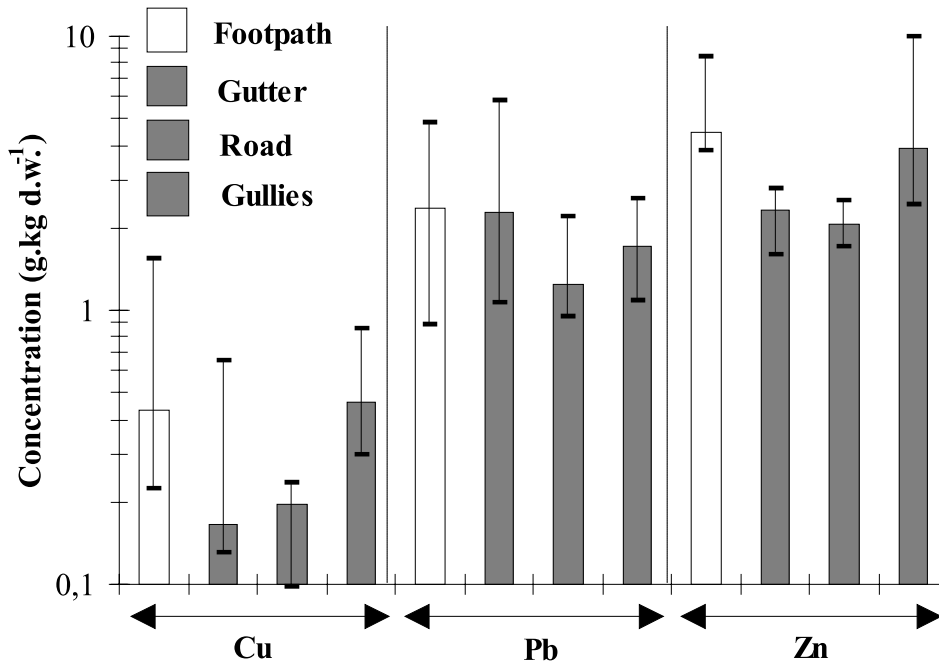


Fig. 4 Particulate metal concentrations in Béarn street deposits : median and variation range (n = 7-8) on June 12th and 19th 1997 samples collected on footpath, gutter and road. Comparison with median and deciles metal concentrations in particles sampled on 3 gullies within the experimental urban catchment (Fig. 2) in 1996 – 1997 (n = 15)

Based on average values of concentrations in solids collected at Paris, rue du Béarn, and at other urban sites where data have been collected, the centre of Paris appears to be severely polluted. Copper and zinc contamination are the highest among all reported urban deposit data. Taking into account the dust surface loads and their metal contamination, it appears that copper, lead and zinc surface loads are significantly higher at the gutter than on the road surface, with the latter values being higher than the footpath, except for zinc (Table 1, Fig. 7). These metal surface loads at footpath, gutter and road sites, enabled the assessment of the total Béarn street load as being 2, 18 and 22 mg.m⁻² copper, lead and zinc respectively (Table 1).

Total PAH concentrations on particles deposited on streets appear to be significantly lower than those collected from dry atmospheric deposits (Fig. 5) but similar to those collected at the outlet of the « Le Marais » urban catchment (Fig. 2) both during storm events and dry weather. This result shows that atmospheric deposits present a significant source of particulate PAHs in this urban catchment, apparently much higher than sources related to leakage from vehicles.

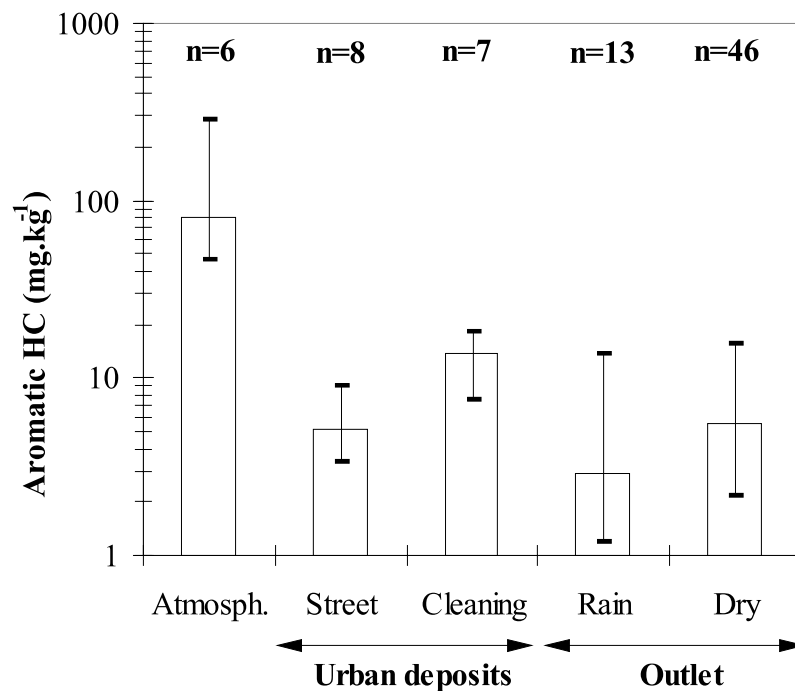


Fig. 5 Polyaromatic hydrocarbon (PAH) concentrations in particles sampled in dry atmospheric deposits (November 1996 – March 1997), Béarn street deposits or runoff during street cleaning procedures (June 12th and 19th 1997), and catchment outlet during either wet (February – June 1997) or dry weather (January – April 1997) : median values and deciles (number of samples)

Street cleaning efficiency for SS and micropollutants

In order to assess the efficiency of the usual street cleaning procedure, a procedure performed 2 - 3 times a week in the «Le Marais » district of Paris centre, SS surface loads and their associated metal contamination were compared before and after the street water jet cleaning procedure commonly undertaken by workers from Paris city. Although the spatial variability of SS surface concentration is large, the road values appeared significantly lower after the street cleaning

procedure (Fig. 6). The removal efficiency was better for the road than for footpath and gutter and somewhat better for larger particles. Water entering gullies during street washing of a 29.5 m² area within Béarn street was also collected ; it was found to contain the equivalent of 3.5 ± 1 g.m⁻² surface load [Dulac, 1997]. Compared to our assessment of the total initial surface load of Béarn street on June 19th, 1997, i.e. 14.2 g.m⁻² and to its value after the cleaning, i.e. 8.9 g.m⁻², it appears that a reasonable mass balance was obtained and that the water jet procedure used by Paris city workers removes ca. 25 % of street deposits. As street runoff particles collected at gullies of this urban catchment during individual storm events represented a surface load in the 0.5 - 1.5 g.m⁻² range [Dulac, 1997], rain events appear to transport only ca. 10 % of the available street deposits and are clearly less efficient than water jet street cleaning. Such low cleaning efficiency values are probably even lower when the street cleaning is performed by Paris city street workers, who spend much less time and care on such operations.

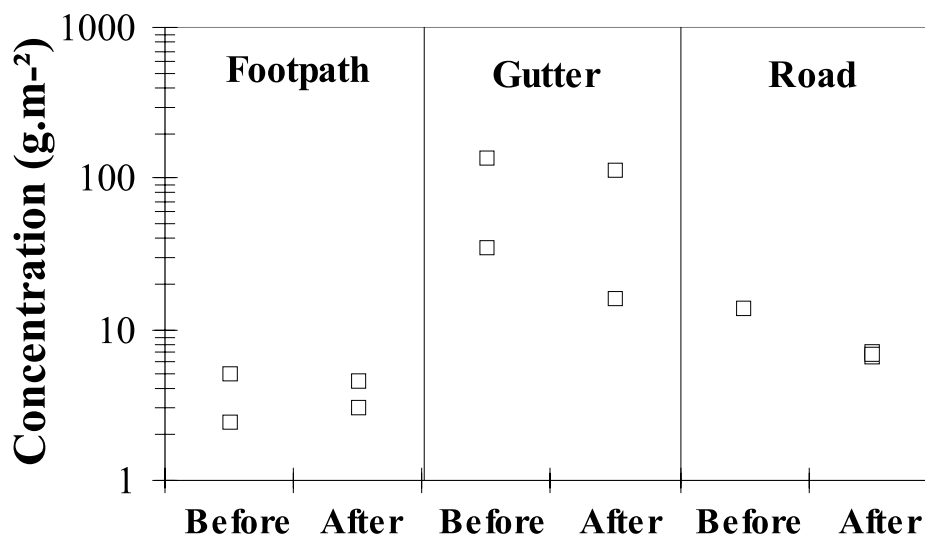


Fig. 6 Assessment of street cleaning efficiency on particle surface loads at Béarn street (June 19th 1997) : comparison of bulk particles surface loads prior and after street cleaning

Figure 7 presents the metal surface load evolution during the water jet street cleaning procedure of Béarn street. Although a large spatial

variability was noted, metal removal was observed on footpath, gutter and road surfaces. The lower metal removals obtained for gutter sites are probably related to the high roughness of the gutter surface and to its very high SS surface loads. Furthermore, metal removal rates appears to be somewhat larger for coarse particles, i.e. larger than 100 μm .

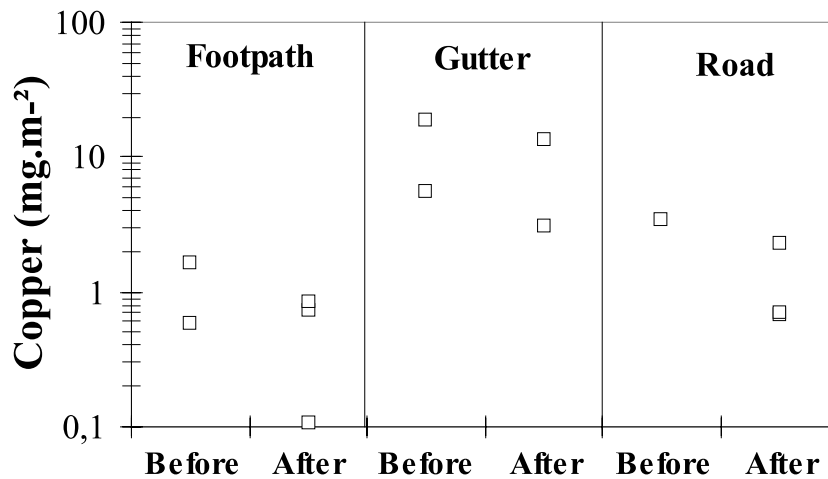


Fig. 7 Assessment of street cleaning efficiency on metal surface loads at Béarn street (June 19th 1997) : comparison of bulk particulate copper, lead and zinc surface loads prior and after street cleaning

CONCLUSIONS

Based on model experiments performed with dry and sieved fine and coarse sediments, as well as on sampling in car park areas, it appears that the sampling method employed for urban dust and sediment plays an important role on the assessment of SS surface concentrations. A simple vacuum cleaning is less efficient, especially for fine particles, than suction of a suspension obtained with a local water jet ; such a wet vacuum cleaning may be achieved with a commercial « floor and carpet » vacuum cleaner. Wetting the finer particles improves their recovery inside the « hydrocyclon » system ; on the contrary, in the dry collector system, a fraction of the finer particles can easily cross the water containing vessel and is not recovered. Furthermore, introduction of a brushing step improves, by a factor of ca. 3, the amount of solids collected on a given asphalt surface. Such brushing

and suction procedure is clearly not complete since its replication on the same asphalt surface shows that only 70 - 80 % is collected on the first step as compared to four replicates. This last result should be used with caution since it is clearly related to urban surface structure and roughness. Furthermore, a repetitive water jet and brushing procedure may contribute to the partial degradation of the asphalt surface and introduces a bias in the assessment of road dust surface concentration. Taking this into account, it was admitted that a good compromise for urban deposit sampling was the association of wet brushing and suction steps performed only once on a given area. Such a procedure allows a good discrimination between footpath, gutter and road surface loads. It can be performed, using an electric generator, on any street, although such sampling obviously necessitates deviation of the car and pedestrian traffic.

This sampling procedure allowed the assessment of street surface concentrations both in solids, metals (Table 1) or PAHs and the demonstration of a high mean contamination in copper and zinc, as compared to other urban sites, reaching a mean value of 2.2 and 18 mg.m⁻² respectively. Within the studied street of this historical part of Paris centre, both of these metals may originate from the corrosion of urban furniture and local construction materials [Gromaire-Mertz *et al.*, 1998b].

When used prior and after the street cleaning procedure, the sampling of street deposits allows a direct assessment of the cleaning efficiency. For example the water jet cleaning procedure was found to remove 20 - 65 % SS but 0 - 75 % metals and no significant PAHs : roughness of the street surface and granulometric distribution of micropollutants are clearly important factors for this removal. If the removal ratio of particles below 4 mm appears to be limited, it should be noted that, averaged on the whole street surface, the water jet removes a much larger amount than rain runoff, i.e. 25 and 10 % of the total solids recovered by the wet vacuum sampling technique, respectively.

ACKNOWLEDGEMENTS

Authors acknowledge the support of PIREN-Seine (CNRS GDR 1067) and « Le Marais » Experimental Urban Catchment programmes.

REFERENCES

Al-Rajhi M.A., Seaward M.R.D. and Al-Aamer A.S., Metal levels in indoor and outdoor dust in Riyadh Saudi Arabia. *Environment International*, 1996; 22: 315-324.

Archer A. and Barratt R.S., Lead levels in Birmingham dust. *The Science of the Total Environment*, 1976; 6: 275-286.

Ball J.E., Jenks R. and Aubourg D. Dry weather build-up of constituents on road surfaces. 7th International Conference on Urban Storm Drainage, September 9-13, 1996, (Ed.), Hannover, Germany, 1996, 785-790 pp.

Butler D., Thedchanamoorthy S. and Payne J.A., Aspects of surface sediment characteristics on an urban catchment in London. *Water Science and Technology*, 1992; 25: 13-19.

Culbard E.B., Thornton I., Watt J., Wheatley M., Moorcroft M. and Thompson M., Metal contamination in British urban dusts and soils. *Journal Environmental Quality*, 1988; 17: 226-234.

Davies D.J.A., Watt J.M. and Thornton I., Lead levels in Birmingham dusts and soils. *The Science of Total Environment*, 1987; 67: 177-185.

Duggan M.J., Temporal and spatial variations of lead in air and in surface dust - Implications for monitoring. *The Science of the Total Environment*, 1984; 33: 37-48.

Dulac P., Urban runoff contribution to combined sewer pollution. *Envir. Science and Technology* MSc thesis, Université Paris XII, ENPC, ENGREF, 1997, 52 pp.

Ellis J.B., Pollutational aspects of urban runoff. Springer-Verlag, Torno H.C., Marsalek J. and Desbordes M., Berlin, 1986, pp. 1-34.

Ellis J.B., Harrop D.O. and Revitt D.M., Hydrological controls of pollutant removal from highway surfaces. *Water Research*, 1986; 20: 589-595.

Estèbe A., Boudriès H., Mouchel J.-M and D.R. Thévenot, Urban runoff impacts on particulate metal and hydrocarbon concentration in river Seine : suspended solid and sediment transport. *Water Science and Technology*, 1997; 36: 185-193.

Fergusson J.E. and Simmonds P.R., Heavy metal pollution at an intersection involving a busy urban road in Christchurch, New Zealand. *New Zealand Journal of Science*, 1983; 26: 219-228.

Garnaud S., Mouchel J.-M., Chebbo G. and Thévenot D.R., Heavy metals concentrations in dry and wet atmospheric deposits in Paris district: comparison with urban runoff. *The Science of the Total Environment*, 1999; this volume.

Gromaire-Mertz M.-C., Chebbo G. and M. Saad., Origins and characteristics of urban wet weather pollution in combined sewer systems : the experimental urban catchment "Le Marais" in Paris. *Water Science and Technology*, 1998a; 37: 35-48.

Gromaire-Mertz M.-C., Garnaud S., Gonzalez A. and Chebbo G., Characterisation of urban runoff pollution in Paris. *Water Science and Technology*, 1998b; in press.

Gulson B.L., Davis J.J., Mizon K.J., Korsch M.J. and Bawden-Smith J., Source of lead in soil and dust and the use of dust fallout as a sampling medium. *The Science of the Total Environment*, 1994; 166: 245-262.

Harrison R.M. and Johnston W.R., Deposition fluxes of lead, cadmium, copper and polynuclear aromatic hydrocarbons (PAH) on the verges of a major highway. *The Science of the Total Environment*, 1985; 46: 121-135.

Hewitt C.N. and Rashed M.B., The deposition of selected pollutants adjacent to a major rural highway. *Atmospheric Environment*, 1991; 25A: 979-983.

Madany I.M., Akter M.S. and Al Jowder O.A., The correlations between heavy metals in residential indoor dust and outdoor street dust in Bahrain. *Environment International*, 1994; 20: 483-492.

Ogunsola O.J., Oluwole A.F., Asubiojo O.I., Olaniyi H.B., Akeredolu F.A., Akanle O.A., Spyrou N.M., Mard N.I. and Ruck W., Traffic pollution : preliminary elemental characterisation of roadside dust in Lagos, Nigeria. *The Science of the Total Environment*, 1994; 146/147: 175-184.

Sansalone S. and Buchberger S.G. Characterization of solid and metal elements distributions in urban highway stormwater. 7th International Conference on Urban Storm Drainage, 9-13 September 1996, (Ed.), IAWQ-IAHS, Hannover, Germany, 1996, 253-258 pp.

Sartor J.D., Boyd G.B. and Agardy F.J., Water pollution aspects of street surface contaminants. *Water Pollution Control Federation*, 1974; 42: 458-467.



TRANSFERT ET EVOLUTION GEOCHIMIQUE DE LA POLLUTION METALLIQUE EN BASSIN VERSANT URBAIN



Plan du mémoire



Introduction



Chapitre I: Contexte expérimental et validation des méthodes analytiques



Chapitre II: Retombées atmosphériques de métaux traces et d'ions majeurs en région parisienne



Chapitre III: Dépôts de rue



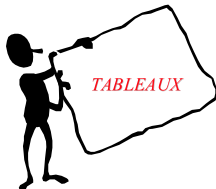
Chapitre IV: Eaux de ruissellement urbaines et eaux transitant à l'exutoire d'un réseau d'assainissement unitaire



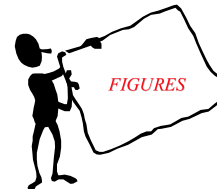
Chapitre V: Origines de la pollution métallique en milieu urbain et transfert des métaux traces en réseau d'assainissement unitaire



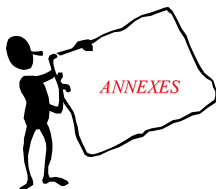
Conclusion générale et perspectives



Liste des Tableaux



Liste des Figures



Liste des Annexes



Publications

CHAPITRE IV

EAUX DE RUISSELLEMENT URBAINES ET EAUX TRANSITANT A L'EXUTOIRE D'UN RESEAU D'ASSAINISSEMENT UNITAIRE

Ce chapitre présente la caractérisation métallique et la composition ionique des différentes eaux de ruissellement (toitures, chaussées, cours internes) et des eaux transitant à l'exutoire du bassin versant du Marais par temps sec et par temps de pluie. Les résultats de concentrations, de flux et les répartitions entre les phases dissoutes et particulaires sont discutées et comparées à la bibliographie. Les différents prélèvements entrepris par temps de pluie à différents niveaux du cheminement de l'eau et la spéciation géochimique des métaux particulaires permet d'apporter des informations sur le transport des métaux traces en milieu urbain.



Inondation en ville : conséquence de l'imperméabilisation massive

IV.1 – OBJECTIFS

De nos jours, l'urbanisation massive des centre-villes, associée à une imperméabilisation croissante, est la cause d'une saturation hydraulique des réseaux d'assainissement entraînant dans la plupart des cas des débordements de ces derniers et ainsi des rejets directs au milieu récepteur (la rivière essentiellement) (Autuguelle, 1994). Les eaux de ruissellement urbaines (par temps sec et par temps de pluie) véhiculent de nombreux polluants organiques et minéraux dont certains sont toxiques pour l'environnement, les métaux traces faisant partie de cette catégorie (Saget, 1994). Ce caractère toxique est d'autant plus préoccupant qu'un ou deux événements pluvieux peuvent véhiculer à eux seuls jusqu'à 10 % de la charge métallique totale annuelle (Baladès *et al.*, 1985 ; Montrejaud-Vignoles *et al.*, 1996).

Depuis une trentaine d'années, de nombreux travaux ont été entrepris pour enrichir la connaissance et obtenir des données qualitatives et quantitatives sur les métaux traces dans les eaux de ruissellement en milieu urbain, et ce plus particulièrement sur les chaussées (Astruc *et al.*, 1979 ; Dannecker *et al.*, 1990 ; Legret *et al.*, 1996 ; Montrejaud-Vignoles *et al.*, 1996 ; Sansalone et Buchberger, 1996 ; Stotz et Krauth, 1994), mais encore peu sur les toits (Förster, 1996 ; Autuguelle *et al.*, 1996 ; Yaziz *et al.*, 1989) dont les eaux de ruissellement ont souvent été considérées comme non polluées et peu également sur les eaux transitant à l'exutoire d'un bassin versant urbain. En réseau d'assainissement unitaire, les eaux urbaines se divisent en deux catégories, les eaux usées de temps sec (apportées par le lavage des rues, l'activité domestique et industrielle et les eaux claires) et les eaux de temps de pluie issues majoritairement en volume des eaux de ruissellement des surfaces urbaines (toitures et chaussées). Afin d'étudier précisément le cheminement de l'eau dans la ville, l'échantillonnage, par temps sec et par temps de pluie, des diverses eaux de ruissellement (toitures, chaussées) et des eaux circulant dans le réseau d'assainissement est indispensable. Dans cet objectif, les eaux entrant et sortant du bassin versant du Marais ont été échantillonnées à plusieurs niveaux (eaux usées de temps sec, eaux ruisselant des toits, des chaussées, des cours internes ...). Ces apports métalliques seront qualitativement comparés aux retombées atmosphériques (résultats du Chapitre II) et aux particules s'accumulant par temps sec sur les surfaces urbaines (résultats du Chapitre III) afin de mieux comprendre les facteurs physico-chimiques intervenant lors du transport des métaux traces en milieu urbain.

IV.2 – EAUX DE TEMPS SEC : CARACTERISTIQUES ET FLUX METALLIQUES SUR LE BASSIN VERSANT URBAIN EXPERIMENTAL DU MARAIS A PARIS

IV.2.1 – Caractéristiques générales des eaux usées

Dans un système de collecte de type unitaire, cas de la ville de Paris, les eaux transitant dans le réseau d'assainissement par temps sec, qualifiées d'eaux usées, sont issues de quatre sources distinctes (Gromaire-Mertz, 1998) :

- ① l'activité domestique de la part des habitants du bassin versant (WC, douche, machine à laver, évier ...),
- ② le nettoyage de la voirie par les diverses techniques employées sur le bassin versant,
- ③ les activités professionnelles (artisanats et commerces) incluant également les personnes étant de manière transitoire sur le bassin versant (employés, touristes ...),
- ④ et les eaux claires comprenant les fuites du réseau d'eau potable et non-potable, les infiltrations et l'utilisation des réservoirs de chasse.

Le volume d'eaux usées produit par la population sur un bassin versant est variable au cours de la journée et l'évolution du débit mesuré à l'exutoire en traduit l'activité. Le bassin versant du Marais présente une production d'eaux usées caractéristique d'un réseau unitaire (Verbanck, 1990). La Figure IV.1 schématise l'évolution du débit moyen d'eaux usées mesuré à l'exutoire du bassin versant au printemps 1997. Le débit est le plus faible durant la nuit (entre 1h et 6h du matin) avec une production importante d'eaux usées entre 7h et 11h, puis une baisse lente jusqu'à 1h. Ce débit, à peu près constant entre 12h et 1h du matin, traduit une activité particulière de ce quartier de Paris, avec notamment une population nocturne importante dans les bars et restaurants.

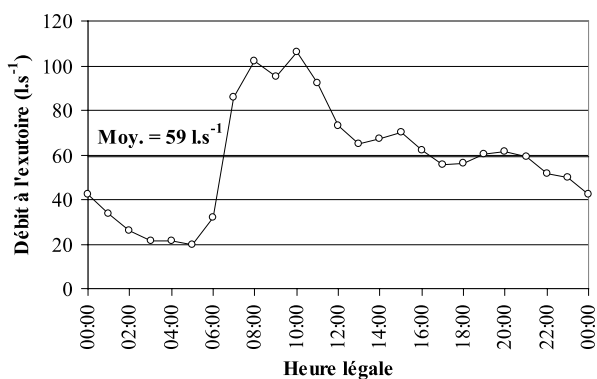


Figure IV.1 : Evolution du débit d'eaux usées à l'exutoire du bassin versant du Marais à Paris au cours de la journée (moyenne calculée sur 7 prélèvements du 8 Mars au 1^{er} Avril 1997)

IV.2.2 – Activité domestique

Sur le bassin versant du Marais, la quantification directe des métaux traces dans les eaux domestiques s'est avérée impossible, ceci demandant une collecte de ces eaux au niveau de leur entrée dans le réseau d'assainissement. Les eaux issues des WC sont la source principale (en volume) des eaux domestiques, suivies des douches et des bains (Gromaire-Mertz, 1998). Les principales sources de métaux traces dans ce type d'eau sont les produits domestiques divers (cosmétiques, produits d'entretien, médicaments, peintures ...) (Lester, 1987), la nourriture et autres consommables (Isaac *et al.*, 1997), et également les déjections humaines. L'eau utilisée pour les différentes activités domestiques est majoritairement de l'eau potable. Afin d'obtenir un ordre de grandeur des charges métalliques produites par ces activités domestiques, la mesure des concentrations métalliques totales dans l'eau potable a été entreprise. Les estimations faites lors de ce travail sous-estiment naturellement les charges réelles (non prise en compte notamment des matières fécales et autres produits domestiques), mais sont utiles pour tenter de faire un bilan des sources de métaux dans un réseau d'assainissement unitaire par temps sec. Par ailleurs, lors de leur évacuation, ces eaux domestiques peuvent se charger en métaux, notamment en cuivre et en plomb (Melgar *et al.*, 1997) du fait de la corrosion des canalisations. Isaac *et al.* (1997) ont trouvé aux Etats-Unis que ce phénomène de corrosion serait à l'origine de 50 à 87 % de la charge en cuivre des eaux usées domestiques et de 33 à 91 % dans le cas du plomb.

Cinq prélèvements d'eau potable ont été effectués en divers endroits du bassin versant du Marais (restaurant, école ...). Les résultats montrent des concentrations métalliques faibles (Tableau IV.1), toutes nettement inférieures aux normes de potabilité exigées par la directive C.E.E. du 15/07/1980. Cette bonne qualité "métallique" de l'eau potable distribuée à Paris dénote une faible corrosion de la tuyauterie d'alimentation du fait d'une eau de pH supérieur à 7 (Gromaire-Mertz, 1998).

Tableau IV.1 : Concentrations métalliques totales dans l'eau potable prélevée le 10/03/97 ($\mu\text{g.l}^{-1}$)

Site	Localisation	Cadmium	Cuivre	Plomb	Zinc
<i>Caserne de pompiers</i>	7, rue de Sévigné	nd	121	9	92
<i>Local technique</i>	Place bourg Thibourg (1)	nd	98	27	48
<i>Local technique</i>	Place Bourg Thibourg (2)	nd	179	15	51
<i>Ecole</i>	54, rue de Turenne	nd	173	4	88
<i>Restaurant</i>	51, rue Vieille du Temple	nd	31	3	4
<i>Médiane</i>	Bassin versant entier	nd	121	9	51
<i>Norme potabilité</i>	Directive C.E.E. du 15.07.1980	≤ 5	≤ 1 000	≤ 50	≤ 5 000

Remarque : nd signifie non détecté c'est-à-dire inférieure à la limite de détection qui est de 0,01 $\mu\text{g.l}^{-1}$ pour le cadmium

A Paris, la consommation actuelle d'eau potable à usage domestique serait d'environ 160 l.hab⁻¹.j⁻¹ (Gromaire-Mertz, 1998 selon une information de la Compagnie des Eaux de Paris), la population du bassin versant urbain expérimental du Marais étant de 12 372 habitants (valeur INSEE de 1990). Ainsi, le flux métallique engendré par la consommation d'eau potable avoisinerait environ 239 g.j⁻¹ pour le cuivre, 17 g.j⁻¹ pour le plomb, et 102 g.j⁻¹ pour le zinc. Ces flux ne prennent bien entendu pas en compte les excréments qui peuvent être une source métallique non négligeable, ainsi que les divers produits utilisés dans une habitation et rejetés à l'égout. Les flux métalliques réels engendrés par les activités domestiques sont donc certainement plus importants.

IV.2.3 – Nettoyage de la voirie

Les techniques de nettoyage de la voirie du bassin versant du Marais sont au nombre de trois et sont entreprises à différents moments de la journée et de la semaine (Cf. paragraphe III.2.4 du Chapitre III). Afin d'avoir une estimation de la charge métallique générée par ces pratiques sur l'ensemble du bassin versant, des prélèvements moyens par temps sec ont été réalisés au niveau des trois avaloirs équipés de préleveurs automatiques, à savoir les avaloirs Vieille du Temple, Duval et Turenne. Les nettoyages effectués sont le balayage humide des caniveaux et l'utilisation d'un jet d'eau sous pression (lavage chaussée + trottoir). Une extrapolation des résultats a été ensuite effectuée aux 21 km de caniveau du bassin versant entier. Les échantillons ont été prélevés au mois de février 1998 durant 6 jours. Du fait de la variabilité importante des stocks accumulés sur la voirie au niveau d'une rue et du bassin versant (résultats du Chapitre III), les résultats ont été interprétés en fonction des concentrations métalliques médianes (Tableau IV.2 ; Annexe IV.1).

Tableau IV.2 : Concentrations métalliques totales des eaux de ruissellement issues du lavage de la voirie du 11 au 25 Février 1998 (µg.l⁻¹)

Avaloir	Rue	n	Résultat	Cadmium	Cuivre	Plomb	Zinc
<i>Duval</i>	Duval	6	Premier décile	0,06	9,9	39,6	168,5
			Médiane	0,20	21,2	118,7	208,4
			Dernier décile	0,55	70,7	412,6	491,8
<i>Turenne</i>	St Antoine	5	Premier décile	0,22	44,9	72,9	212,3
			Médiane	0,25	61,6	85,1	349,2
			Dernier décile	0,61	108,6	219,4	549,2
<i>Vieille du Temple</i>	Rosier	5	Premier décile	0,06	18,4	34,8	104,7
			Médiane	0,14	25,9	71,9	168,3
			Dernier décile	0,19	57,4	131,3	320,5
<i>Ensemble du bassin versant (n = 16)</i>			Premier décile	0,06	12,8	35,1	147,9
			Médiane	0,20	37,6	93,7	212,5
			Dernier décile	0,55	86,5	318,3	537,1

Les concentrations métalliques totales dans les eaux de lavage des rues sont relativement homogènes d'un site à un autre dans 80 % des cas, mais présentent des variations significatives au sein d'un même site. Ces variations sont dues au volume d'eau utilisé, à la durée et à l'intensité du balayage. Le zinc est le métal le plus abondant avec le plomb, tous deux ayant pour origine essentielle la circulation automobile. Par comparaison avec l'eau potable, le cadmium, le plomb et le zinc ont des concentrations nettement supérieures (facteurs 4 à 8). Le cas du cuivre est plus surprenant car sa concentration dans les eaux de ruissellement est environ 3 fois inférieure à celle de l'eau potable. La corrosion des tuyaux servant à l'alimentation des habitations serait donc une source prépondérante de ce métal par temps sec. Les 4 métaux étudiés sont transportés sous des formes différentes dans les eaux de lavage : le cadmium, le plomb et le zinc sont essentiellement sous forme particulaire (95, 90 et 79 % en valeurs médianes avec $n = 16$), tandis que le cuivre est également réparti entre les deux phases avec des variations importantes d'un site à un autre et d'un jour à un autre (Annexe IV.2).

L'estimation de la charge métallique entrant dans le réseau d'assainissement par ces eaux de lavage de la voirie nécessite l'extrapolation des résultats obtenus sur ces trois avaloirs à l'ensemble des rues du bassin versant, tout en restant prudent dans l'interprétation du fait de la variabilité qui existe au sein de ce site (influence du trafic, du stationnement, de l'efficacité et du type de nettoyage ...). Les flux ont été calculés en utilisant les données de concentrations, de volumes et de distances des caniveaux des 3 rues étudiées (Gromaire-Mertz, 1998). Le Tableau IV.3 présente les flux métalliques journaliers occasionnés par le lavage des rues sur les 21 km de caniveau. Les résultats présentent la médiane et les déciles inférieurs et supérieurs (encadrant 80 % des cas) afin de tenter de traduire la variabilité spatiale.

Tableau IV.3 : Flux métalliques engendrés par le lavage de la voirie sur l'ensemble du bassin versant ($g.j^{-1}$; $n = 16$)

	Cadmium	Cuivre	Plomb	Zinc
<i>Premier décile</i>	0,027	6,9	13,1	40,6
<i>Médiane</i>	0,054	13,0	22,3	96,1
<i>Dernier décile</i>	0,231	27,9	158,6	187,1

Comparé aux résultats obtenus pour les eaux domestiques (estimés par la consommation d'eau potable), le lavage de la voirie apporte peu de métaux aux eaux usées. Ce résultat est en accord avec la conclusion obtenue au chapitre précédent à savoir l'efficacité relativement faible du nettoyage des rues sur la remobilisation et l'entraînement des métaux traces qui y sont déposés. Le nettoyage des rues apparaît être un moyen d'élimination des déchets et des particules volumineuses susceptibles de présenter une gêne visuelle, mais la remobilisation des particules fines riches en métaux est faible. Cette situation est confirmée par la comparaison entre les teneurs métalliques des particules

atmosphériques ou présentes sur les surfaces urbaines et celles des particules mobilisées par le nettoyage (Tableau IV.4). En effet, les teneurs de ces dernières sont les plus faibles indiquant qu'une fraction importante des particules fines n'est pas entraînée jusqu'aux avaloirs.

Tableau IV.4 : Comparaison entre les teneurs métalliques dans les particules mobilisées par le lavage des rues et les retombées atmosphériques sèches et les dépôts de rue (valeurs médianes en mg.kg⁻¹ m.s.)

Echantillon	Cadmium	Cuivre	Plomb	Zinc	Référence
Retombée sèche (n = 35)	21,6	1 488	4 090	5 183	Annexe II.4
Dépôt de rue (n = 6)	4,8	360	2 000	2 900	Bris <i>et al.</i> (1999)
Particules mobilisées lors du lavage des voiries (n = 16)	2,0	200	850	2 100	–

IV.2.4 – Activités professionnelles

Les niveaux de métaux traces dans les eaux usées produites par les activités professionnelles du bassin versant du Marais ne sont malheureusement pas disponibles, la consommation d'eau potable pour ces usages étant également de 160 l.hab⁻¹.j⁻¹ (Gromaire-Mertz, 1998 selon une information de la Compagnie des Eaux de Paris). Les charges métalliques entrant dans le réseau d'assainissement sont en relation avec le type d'activité de l'entreprise et sa taille ce qui doit conduire à des flux très variables. Toutefois, sur le bassin versant du Marais, il n'y a aucune activité industrielle importante, l'activité principale étant le petit commerce, la restauration et diverses activités du secteur tertiaire. Faute de plus d'information, les flux métalliques issus de ces activités ont été calculés comme pour les eaux domestiques (paragraphe IV.2.2) en utilisant la qualité de l'eau potable.

IV.2.5 – Eaux claires

Le réseau d'eau non-potable est utilisé essentiellement à Paris pour le lavage de la voirie (bornes fontaines, remplissage des véhicules de nettoyage). Par ailleurs, les fuites des réseaux d'eau potable et non-potable existent dans le réseau d'assainissement. Des prélèvements de ces deux types d'eau ont été effectués, notamment au niveau d'une importante fuite du réseau d'eau potable rue de Rivoli. Les concentrations métalliques totales des eaux claires sont légèrement supérieures à celle dans l'eau potable (Tableau IV.5), avec des concentrations en cuivre plus faible. Les volumes journaliers de ces eaux claires sont évalués à 90 l.hab⁻¹.j⁻¹ (Gromaire-Mertz, 1998) et génèrent des flux de Cd, de Cu, de Pb et de Zn d'environ 0,2, 8, 7, et 39 g.j⁻¹ respectivement. Ces apports métalliques

apparaissent négligeables et ces eaux contribuent essentiellement à une dilution des effluents de temps sec.

Tableau IV.5 : Concentrations métalliques totales dans les eaux claires ($\mu\text{g.l}^{-1}$)

Localisation	Cadmium	Cuivre	Plomb	Zinc
Borne Fontaine	0,16	10,3	5,9	43,7
Eau lavense au jet	0,15	10,8	10,0	50,1
Fuite réseau eau potable	nd	0,3	3,9	10,6
Médiane	0,16	10,3	5,9	43,7

Remarque : nd signifie non détecté c'est-à-dire inférieure à la limite de détection qui est de $0,01 \mu\text{g.l}^{-1}$ pour le cadmium

IV.2.6 – Eaux usées prélevées à l'exutoire : caractéristiques et variabilité

Deux campagnes de mesure ont été réalisées à l'exutoire du bassin versant du Marais pour confirmer les résultats précédents et caractériser l'évolution journalière des concentrations dissoutes et particulières des métaux traces :

⇒ Janvier 1997 : cinq jours de la semaine ont été étudiés (lundi 6, mardi 14, mercredi 8, vendredi 10 et dimanche 12). Pour l'analyse des métaux traces, les échantillons horaires (prélèvement de 260 ml d'effluent toutes les 6 minutes) ont été regroupés en fonction de l'évolution journalière des concentrations en MES afin de constituer des échantillons caractéristiques d'une période de la journée (Gromaire-Mertz, 1998). Cinq tranches horaires ont ainsi été définies : de 1 à 7h ; de 7 à 9h ; de 9 à 12h ; de 12 à 17h ; et de 17 à 1h. L'analyse a donc porté sur des échantillons moyens proportionnels au volume écoulé dans la section de mesure. La particularité de cette campagne est qu'elle a été réalisée lors d'une période où la température atmosphérique était inférieure ou égale à 1°C et ne permettait pas le lavage de la voirie.

⇒ Mars-Avril 1997 : les sept jours de la semaine ont été étudiés. Cette fois-ci, les échantillons ont été regroupés en seulement trois tranches horaires : de 1 à 7h ; de 7 à 15 h ; et de 15 à 1h.

IV.2.6.1 – Concentrations métalliques totales

Sur tous les échantillons collectés par temps sec à l'exutoire, les concentrations dissoutes et totales de cadmium, de cuivre, de plomb et de zinc ont été déterminées directement, la concentration de métal particulaire a été calculée par différence, et les teneurs métalliques particulières ont été

évaluées à l'aide de la concentration de matières en suspension (MES) de l'échantillon considéré (Annexe IV.3). Le Tableau IV.6 rassemble les concentrations métalliques totales moyennées (en tenant compte du débit pour chaque tranche horaire) sur une journée pour les deux campagnes de mesure.

Tableau IV.6 : Concentrations métalliques totales, moyennées sur une journée, des eaux usées de temps sec prélevées à l'exutoire du bassin versant et dans d'autres collecteurs de la région parisienne ($\mu\text{g.l}^{-1}$)

	Cadmium		Cuivre		Plomb		Zinc	
	Janvier	Mars	Janvier	Mars	Janvier	Mars	Janvier	Mars
<i>Lundi</i>	0,2	0,3	84	67	6	14	197	177
<i>Mardi</i>	0,3	0,5	70	78	9	9	174	153
<i>Mercredi</i>	0,1	0,1	81	85	9	11	172	164
<i>Jedi</i>	–	0,3	–	66	–	10	–	198
<i>Vendredi</i>	0,3	0,3	78	97	9	20	223	167
<i>Samedi</i>	–	0,3	–	87	–	12	–	142
<i>Dimanche</i>	0,2	0,4	70	61	10	10	143	103
<i>Semaine (7 j)</i>	0,2	0,3	77	79	9	13	182	161
<i>Semaine (5 j)</i>	0,2	0,3	78	81	8	13	192	176
<i>Week-end</i>	0,2	0,4	70	74	10	11	143	123
<i>Cachan</i> [⌘]	1,0		86		18		250	
<i>Joinville</i> [⌘]	1,0		83		26		410	
<i>Paris</i> [£]	0,4 à 10,0		–		19 à 80		250 à 570	
<i>Nancy</i> [#]	–		51		13		117	

[⌘] Rapport DSEA – Lyonnaise des Eaux sur deux collecteurs unitaires du Val-de-Marne (1995)

[£] Collecteur unitaire des Coteaux (données tirées de Gromaire-Mertz, 1998)

[#] Collecteur unitaire "Jacquinot" (n = 2), bassin versant de Boudonville (660 ha) (Laurenson, 1998)

Par comparaison avec l'eau potable (Tableau IV.1) et avec les eaux de lavage de la voirie (Tableau IV.2), les concentrations métalliques totales mesurées à l'exutoire sont sensiblement équivalentes aux eaux de ruissellement de temps sec (compte tenu de leur variabilité) et supérieures à l'eau potable (sauf le cas du cuivre). L'effluent de temps sec à l'exutoire du bassin versant possède des concentrations métalliques moyennes sensiblement identiques tout au long de la semaine. Il n'y a pas de différence significative entre la semaine et le week-end, sauf pour le zinc dont les concentrations totales sont plus élevées en semaine. L'apport des eaux de lavage des chaussées au mois de mars ne modifie pas significativement les concentrations métalliques. Les eaux usées transitant à l'exutoire du bassin versant du Marais, par comparaison aux données disponibles en région parisienne, sont caractéristiques d'un réseau unitaire urbain (Tableau IV.6). Les concentrations métalliques des collecteurs de Joinville et de Cachan sont légèrement supérieures du fait d'une activité industrielle plus développée que sur le site du Marais. Les concentrations de cadmium (sur le bassin versant du Marais) sont faibles du fait certainement d'une baisse significative de la production de ce métal par la

ville. Cette constatation à déjà été faite au niveau des retombées atmosphériques en région parisienne lors de ce travail, et au niveau des MES prélevées en Seine (Estèbe, 1996).

IV.2.6.2 – Répartition de la pollution métallique de temps sec entre les fractions dissoute et particulaire

Le suivi de la répartition des métaux traces entre les fractions dissoute et particulaire permet d'estimer le mode de transport des métaux en réseau unitaire par temps sec. D'une manière générale, les métaux sont essentiellement présents dans les eaux usées sous forme particulaire tout au long de la semaine, notamment le cadmium et le cuivre (Tableau IV.7). Le cadmium s'y trouve totalement sous forme particulaire car la technique d'analyse utilisée (SAAF) ne permet pas de mesurer des concentrations inférieures à $0,01 \mu\text{g.l}^{-1}$. En supposant qu'une fraction de cadmium se trouve sous forme dissoute (concentration maximale égale à $0,01 \mu\text{g.l}^{-1}$), les concentrations totales variant de 0,1 à $0,5 \mu\text{g.l}^{-1}$, la fraction dissoute ne représente alors que de 2 à 10 % du cadmium total ce qui ne modifie pas significativement les conclusions ci-dessous.

Tableau IV.7 : Pourcentage de métaux présents sous forme particulaire dans les eaux usées prélevées à l'exutoire du bassin versant (valeurs moyennes sur l'ensemble de la journée)

	Cadmium		Cuivre		Plomb		Zinc	
	Janvier	Mars	Janvier	Mars	Janvier	Mars	Janvier	Mars
Lundi	100	100	90	89	29	62	65	65
Mardi	100	100	90	94	53	91	65	98
Mercredi	100	100	88	90	46	55	65	52
Judi	–	100	–	93	–	96	–	96
Vendredi	100	100	93	95	53	97	65	93
Samedi	–	100	–	94	–	83	–	83
Dimanche	100	100	93	93	61	90	76	80
Semaine	100	100	91	93	48	82	67	81
Nancy [#]	–		65		71		60	

[#] Collecteur unitaire "Jacquiot" (n = 2), bassin versant de Boudonville (660 ha) (Laurennot, 1998)

Cette prédominance des formes métalliques particulières est liée au pH neutre (moyenne journalière de 7,2 à 8,0) et aux concentrations assez élevées de MES (moyenne journalière de 100 à 170 mg.l^{-1}) (Annexe IV.3). Les MES apparaissent ainsi être le vecteur principal de transport des métaux traces par temps sec en réseau d'assainissement unitaire. Le pourcentage de métaux sous forme particulaire dans les eaux usées est sensiblement identique à celle des eaux de lavage de la voirie. Le pourcentage de cuivre particulaire augmente, en passant de 50 % (eau de lavage) à 90 % à l'exutoire du bassin versant. Cette augmentation de la fraction particulaire est probablement liée au fait que la teneur en matière organique des effluents de temps sec est supérieure à celle des eaux de

lavage : de 79 à 88 % contre 54 % (valeur médiane) (Gromaire-Mertz, 1998). La matière organique est reconnue pour complexer fortement le cuivre (Lake *et al.*, 1984 ; Stone et Marsalek, 1996) et favorise ainsi la forme particulière de ce métal dans les eaux usées.

IV.2.6.3 – Teneurs métalliques

Les teneurs métalliques des particules transitant à l'exutoire du bassin versant présentent des variabilités hebdomadaires marquées (Tableau IV.8, Annexe IV.3). Le lavage des voiries semblent influencer sur ces variations car ces dernières sont plus importantes en mars (période de mesure durant laquelle le nettoyage des rues était pratiqué). Les teneurs métalliques moyennes mesurées en mars sont légèrement supérieures à celle de janvier d'un facteur 2 et 4 pour le cadmium et le plomb, les teneurs moyennes de cuivre et zinc étant voisines.

Tableau IV.8 : Teneurs métalliques particulières dans les eaux usées prélevées à l'exutoire du bassin versant (valeurs moyennes sur l'ensemble de la journée exprimées en mg.kg⁻¹ m.s.)

	Cadmium		Cuivre		Plomb		Zinc	
	Janvier	Mars	Janvier	Mars	Janvier	Mars	Janvier	Mars
Lundi	0,6	1,3	460	433	17	47	860	700
Mardi	1,2	2,7	440	633	27	56	1 660	1 033
Mercredi	0,4	0,1	420	567	20	37	700	500
Judi	–	2,0	–	500	–	81	–	800
Vendredi	2,6	2,0	520	767	26	154	880	2 467
Samedi	–	2,0	–	533	–	55	–	733
Dimanche	0,6	3,7	420	433	36	316	660	1 033
Semaine	1,1	2,0	452	552	25	107	952	1 038
Nancy [#]	–		321		77		717	
Excréments [£]	2,0		68		11		250	
Eaux de lavage	2,0		200		850		2 100	
Particules déposées sur la voirie ^{&}	4,8		360		2 000		2 900	

[#] Collecteur unitaire "Jacquinot" (n = 2), bassin versant de Boudonville (660 ha) (Laurennot, 1998)

[£] Valeurs relevées dans Gromaire-Mertz (1998)

[&] Données issues du Tableau IV.4

Bien que les charges métalliques entrant dans le réseau d'assainissement ne soient pas totalement connues (suggérant donc une certaine prudence dans les conclusions), l'évolution des teneurs métalliques entre l'entrée dans le réseau d'assainissement (eaux de lavage, particules déposées sur les rues) et l'exutoire est différente suivant l'élément (Tableau IV.8) :

⇒ Les particules ont des teneurs en cadmium sensiblement identiques aux entrées (avaloirs) et à la sortie du bassin versant : il n'apparaît pas d'enrichissement significatif

des particules en cadmium lors de leur transport dans le réseau. Ceci n'exclut pas la possibilité que les matières fécales et les dépôts en réseau (mobilisés par effet de chasse) contribuent à la masse globale de cadmium particulaire à l'exutoire du bassin versant.

⇒ Concernant le cuivre, il y a un enrichissement des particules en ce métal au cours de leur trajet dans le réseau d'assainissement par temps sec ; l'apport de cuivre par la matière fécale humaine ne semble pas être suffisant pour expliquer cet enrichissement. Par contre, l'adsorption d'une partie du cuivre dissous sur les particules, lors de leur transport dans le réseau d'assainissement, peut expliquer partiellement ce phénomène, ainsi que l'érosion du dépôt.

⇒ Pour le plomb et le zinc, les particules issues du lavage sont plus chargées que celles de l'exutoire indiquant qu'il y aurait, soit une sédimentation d'une catégorie de particules entre les entrées et la sortie du bassin versant participant à la formation du dépôt, soit une dilution de celles-ci par des particules présentes dans les eaux usées domestiques, soit une érosion de particules moins chargées en métaux traces.

IV.2.6.4 – Evolution des flux : variations journalière, hebdomadaire et saisonnière

Le suivi de l'évolution temporelle des concentrations métalliques présente peu d'intérêt du fait que par temps sec ces dernières sont très dépendantes du volume qui s'écoule dans la section (effet de dilution ou de concentration). Ainsi, il apparaît plus judicieux d'étudier les variations temporelles des métaux traces en terme de flux (exprimés en $\text{g}\cdot\text{h}^{-1}$) obtenus en effectuant le produit de la concentration ($\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$) par le débit ($\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}$). Les comportements des quatre métaux traces étudiés étant similaires, et dans un souci de clarté, les évolutions temporelles (échelle de la journée, de la semaine et de la saison) d'un seul métal seront présentées, à savoir le cuivre (les autres métaux sont rassemblés dans l'Annexe IV.4).

➤ Variation journalière et hebdomadaire

Au niveau journalier, les flux métalliques totaux ont une évolution comparable à la courbe de débit (Figure IV.1 et Figure IV.2) : un creux entre 2 et 7 heures du matin suivi d'un pic entre 10 et 12 heures. Les flux décroissent ensuite régulièrement tout en restant supérieurs aux flux nocturnes. Les flux de temps sec se présentent tels que : $\text{Zn} > \text{Cu} > \text{Pb} > \text{Cd}$. Ce pic entre 10 et 12 heures est probablement relié à l'activité domestique maximale durant cette période de la journée.

Au niveau hebdomadaire, mis à part le plomb et le cadmium, les flux sont assez homogènes d'un jour à l'autre. Les flux totaux de cadmium et de plomb sont plus variables du fait de concentrations très faibles dans les effluents de temps sec ce qui provoque des facteurs de variations beaucoup plus grand (effet de dilution plus marqué sur ces deux éléments). Pour les deux campagnes de mesure, certains jours présentent des pics inhabituels de flux métalliques. Ces derniers sont sans doute liés à des rejets domestiques ou industriels ponctuels qu'il est impossible d'identifier.

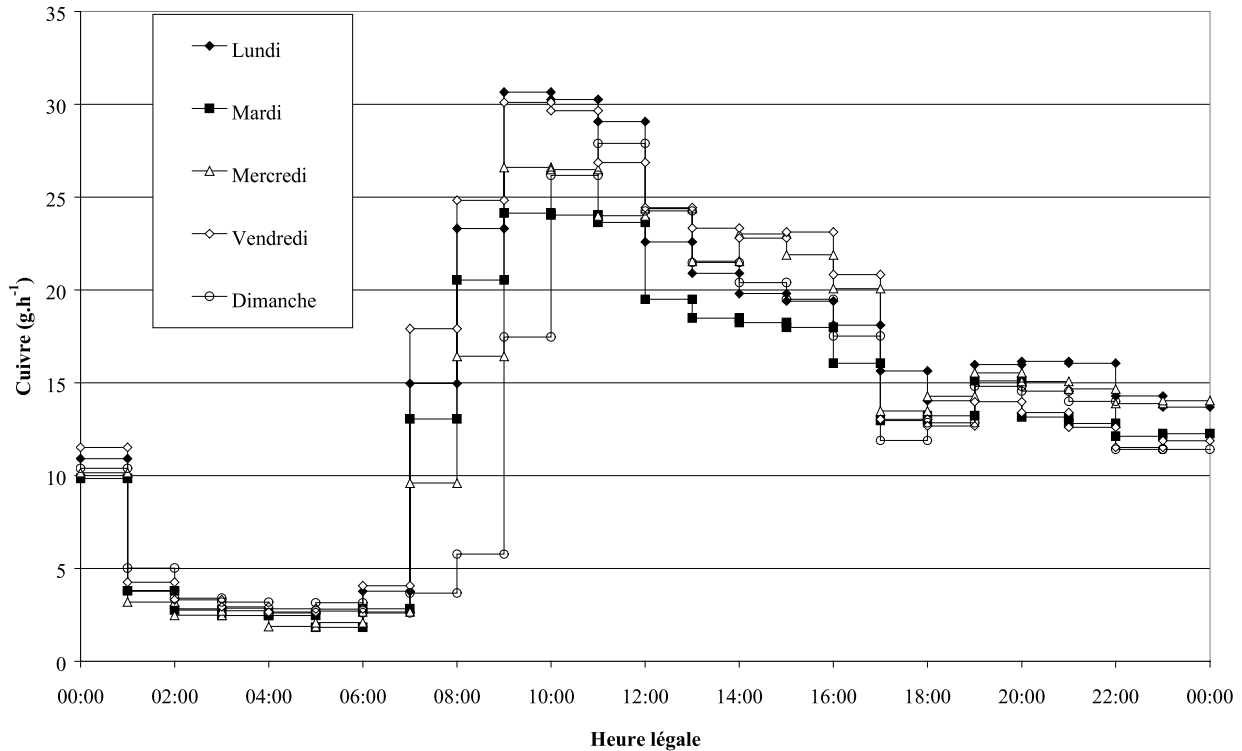


Figure IV.2 : Evolution journalière et hebdomadaire du flux de cuivre total mesurés par temps sec à l'exutoire du 6 au 14 Janvier 1997

L'intégration des flux sur l'ensemble de la journée et / ou ramenée à la population globale du bassin versant (12 372 habitants) permet d'obtenir les résultats rassemblés dans le Tableau IV.9, résultats comparés à des valeurs relevées dans la bibliographie sur des collecteurs unitaires. Les eaux usées du bassin versant du Marais à Paris transportent des charges métalliques journalières par habitant du même ordre de grandeur que d'autres collecteurs unitaires de la région parisienne. On note de nouveau le cas du cadmium dont les charges véhiculées par temps sec semblent avoir diminué depuis 1994. La qualité et la quantité de métaux traces transportés par les différents collecteurs unitaires paraissent donc homogènes sur l'ensemble de l'agglomération parisienne.

Tableau IV.9 : Charges polluantes moyennes apportées par les eaux usées de temps sec à l'exutoire du bassin versant en janvier 1997 et mars-avril 1997 ($g.j^{-1}$ et $mg.j^{-1}.hab^{-1}$) – Comparaison avec la bibliographie ($mg.j^{-1}.hab^{-1}$)

Site	Date	Cadmium		Cuivre		Plomb		Zinc		Référence
		$g.j^{-1}$	$mg.j^{-1}.hab^{-1}$	$g.j^{-1}$	$mg.j^{-1}.hab^{-1}$	$g.j^{-1}$	$mg.j^{-1}.hab^{-1}$	$g.j^{-1}$	$mg.j^{-1}.hab^{-1}$	
Paris "BVUE"	01/1997	0,98	0,08	346	28	37	3	847	68	Cette étude
	03/1997	1,55	0,13	400	32	64	5	817	66	
	Moyenne	1,27	0,11	373	30	51	4	832	67	
Cachan	09-10/1994	0,2 – 0,7		16 – 48		2 – 21		108		DSEA (1995)
Joinville	09-10/1994	0,2		25 – 33		5 – 14		143		
Valenton	03/1994	0,2		20		4		51		DSEA (1994)
Paris Collecteur des Coteaux	–	0,2 – 4,7		–		9 – 38		100 – 253		Tiré de Gromaire- Mertz (1998)

➤ Variation saisonnière

Les campagnes de janvier et de mars-avril 1997 se différencient par le fait que le nettoyage des rues n'a pas eu lieu au mois de janvier. D'après les résultats du Tableau IV.9 et de la Figure IV.3 (cas du cuivre), les flux mesurés en mars sont légèrement supérieurs à ceux de janvier d'environ 35 %, 16 % et 40 % dans le cas du cadmium, du cuivre et du plomb respectivement. En suivant l'évolution journalière des flux de cuivre (Figure IV.3), cette différence est essentiellement visible lors des pics de débit et de MES liés au nettoyage de la voirie. D'une manière générale, ces résultats sont à interpréter avec précaution, des rejets ponctuels importants (ce qui a été le cas pour le cuivre au mois de mars) peuvent fausser le calcul des moyennes hebdomadaires et ainsi introduire des biais dans les interprétations. Toutefois, la campagne de temps sec de mars-avril 1997 apparaît être la référence à prendre en considération car elle est plus représentative de l'activité journalière habituelle du bassin versant du Marais. Les résultats de cette seule campagne seront utilisés pour les comparaisons et calculs à venir.

Par ailleurs, les évolutions des flux métalliques (cas des quatre métaux) et des flux de MES sont similaires, avec des corrélations métaux / MES significatives (R^2 variant de 0,86 à 1 pour les deux campagnes de mesure). Cette forte relation est liée au fait que les métaux traces sont essentiellement sous forme particulaire dans les eaux usées et que les MES sont donc le vecteur de transport par temps sec du cadmium, du cuivre, du plomb et du zinc en réseau unitaire. Ces quatre éléments traces sont également fortement corrélés entre eux (R^2 variant de 0,84 à 0,99) montrant qu'ils sont transportés et associés au même type de particules.

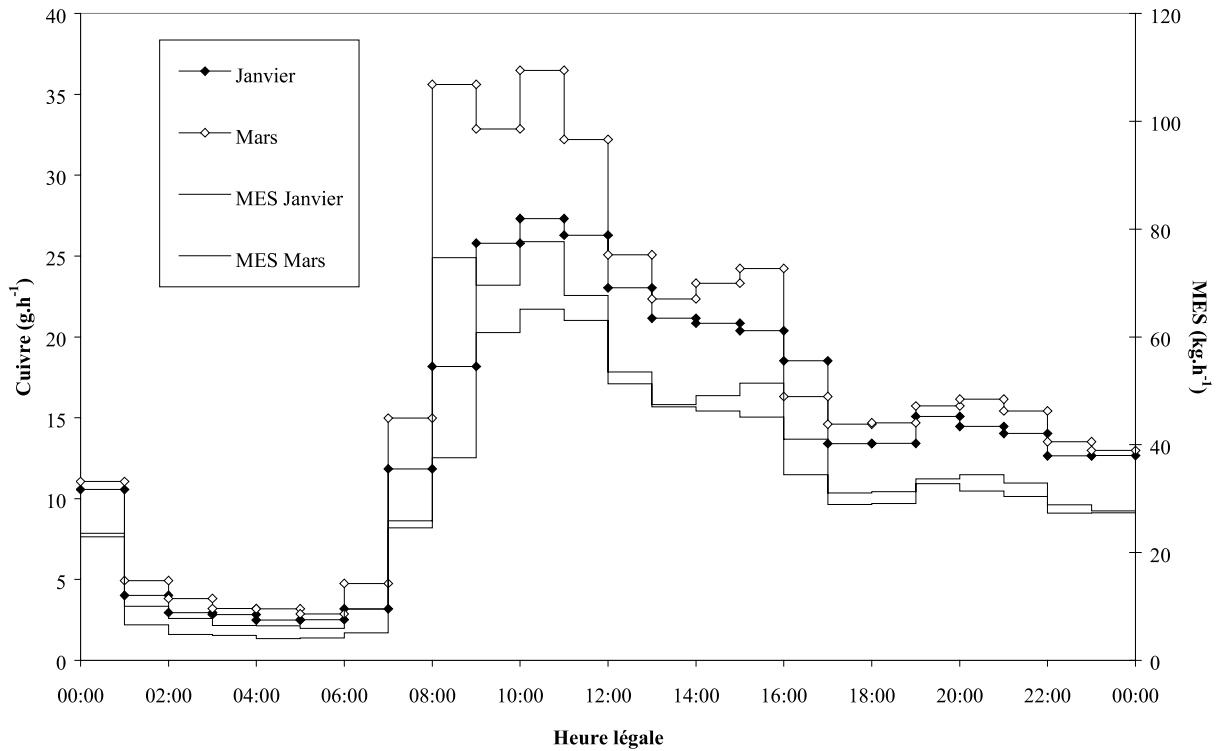


Figure IV.3 : Evolution saisonnière du flux moyens de cuivre total mesurés par temps sec à l'exutoire en janvier et mars-avril 1997

IV.2.7 – Conclusions : d'où proviennent les métaux par temps sec ?

Le réseau d'assainissement du bassin versant du Marais est typique d'un réseau unitaire urbain. La pollution métallique (Cd, Cu, Pb et Zn) y est véhiculée majoritairement sous forme particulaire par les matières en suspension. Les flux métalliques présentent une évolution journalière typique qui illustre l'activité effective sur le bassin : un creux entre 2 et 7 heures du matin, un pic de 10 à 12 heures suivi d'une décroissance régulière jusqu'à 2 heures le lendemain. Les eaux usées transitant à l'exutoire du bassin versant sont la résultante des entrées d'eaux de diverses catégories (eaux domestiques et industrielles, eaux de lavage et fuites des réseaux d'eaux potable et non-potable) et de l'éventuelle remise en suspension de particules présentes dans le réseau d'assainissement (Figure IV.4). La caractérisation, certes partielle, et l'évaluation de flux métalliques produits par ces diverses sources permettent de faire des hypothèses sur l'origine des métaux traces par temps sec en réseau unitaire. Les principales données manquantes concernent les eaux domestiques et industrielles, leur échantillonnage étant difficile à mettre en œuvre de façon représentative. Les flux apportés par ces eaux sont au moins équivalents aux flux qu'engendrerait la consommation d'eau potable si celle-ci a, sur tout le bassin versant, la qualité mesurée lors de ce travail. Les apports supplémentaires étant la matière fécale (qui doit être l'apport supplémentaire majeur sur ce bassin versant car la majeure partie des eaux domestiques provient des WC (Gromaire-Mertz, 1998) et l'activité industrielle est faible sur

ce site), les produits sanitaires, les effluents industriels spécifiques, et la corrosion des tuyaux et des canalisations de l'habitation à l'entrée dans le réseau d'assainissement. Ainsi, les apports des eaux domestiques et industrielles ont été calculés sur la base des concentrations métalliques dans l'eau potable (entraînant certainement une sous-estimation de ces derniers). Les volumes des différentes eaux entrant dans le réseau d'assainissement par temps sec ont été évaluées par Gromaire-Mertz (1998) durant sa thèse. Ses calculs donnent pour la campagne de mars-avril 1997 les résultats suivants (population de 12 372 habitants) :

- ⇒ le volume d'eaux claires (estimé à partir du débit minimal nocturne) vaut $147 \text{ l.hab}^{-1}.\text{j}^{-1}$,
- ⇒ le volume engendré par le lavage des rues est de $61 \text{ l.hab}^{-1}.\text{j}^{-1}$,
- ⇒ le volume attribuable aux eaux domestiques et industrielles est de $209 \text{ l.hab}^{-1}.\text{j}^{-1}$, cette valeur est nettement plus basse que l'estimation faite par la Compagnie des Eaux de Paris qui était de $320 \text{ l.hab}^{-1}.\text{j}^{-1}$.

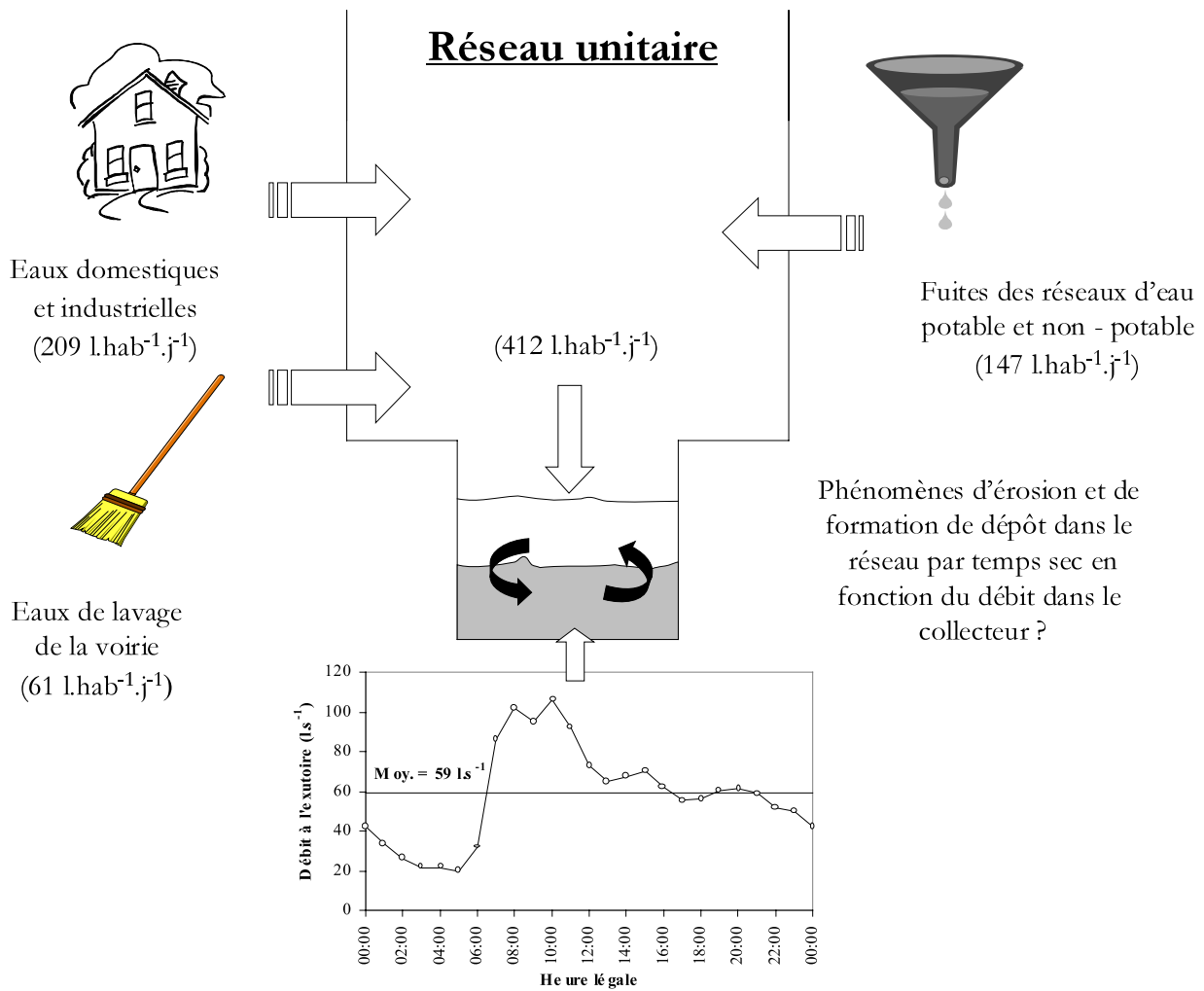


Figure IV.4 : Schéma simplifié des sources d'apports métalliques aux eaux usées de temps sec en réseau d'assainissement unitaire : cas du bassin versant du Marais à Paris

Seuls les résultats de la campagne de mesure par temps sec de mars-avril 1997 sera étudiée car le lavage de la voirie était effectif durant cette période. La catégorie "autres sources" rassemblent les composantes qui n'ont pu être évaluées directement, notamment les effluents domestiques et industriels et la remise en suspension du dépôt. Les résultats obtenus pour le cadmium, le cuivre, le plomb et le zinc sont différents (Tableau IV.10, Figure IV.5), leur analyse cas par cas s'avère donc intéressante.

Tableau IV.10 : Flux métalliques entrant et sortant du réseau d'assainissement par temps sec (valeurs médianes en g.j⁻¹)

Type d'apport	Lieu	Cadmium	Cuivre	Plomb	Zinc
Eaux claires	Entrée	0,3	18	10	76
Eaux de lavage	Entrée	0,2	28	71	160
Eau potable	Entrée	0,0	312	23	133
Exutoire	Sortie	1,6	401	57	872
Déficit	Entrées	1,1	42	- 47	503
		70 %	11 %	- 82 %	58 %

Remarque : les flux de ce tableau ont été calculés à l'aide des volumes par habitant et par jour tirés de Gromaire-Mertz (1998) ; les résultats peuvent donc être légèrement différents des tableaux de résultats précédents car la méthode de calcul diffère (les ordres de grandeur restent voisins compte tenu des incertitudes probablement élevées dans les diverses estimations)

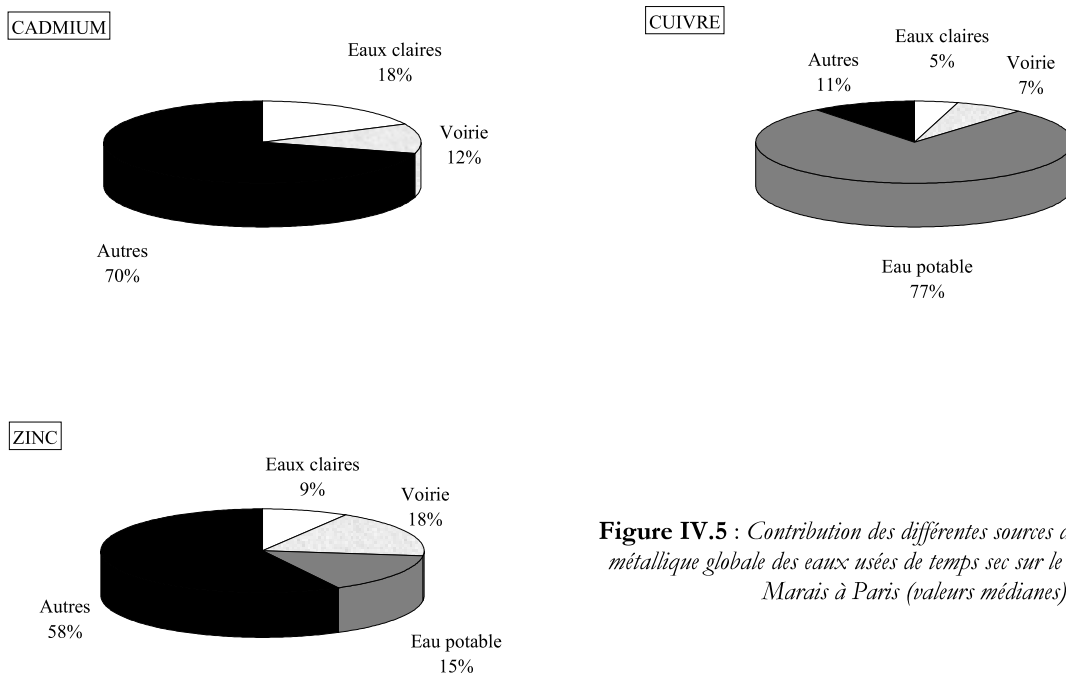


Figure IV.5 : Contribution des différentes sources d'eau à la pollution métallique globale des eaux usées de temps sec sur le bassin versant du Marais à Paris (valeurs médianes)

⇒ Cadmium : cet élément métallique est apporté essentiellement par les sources non identifiées, la voirie et les eaux claires ne contribuant que pour 10 % et 20 % du flux global transitant par temps sec dans le réseau.

⇒ Cuivre : l'eau potable est la source majeure par temps sec du fait de la corrosion des tuyaux d'alimentation des habitations et du réseau. Le lavage de la voirie et les eaux claires, comme pour le cadmium, ne contribuent que très peu à la charge totale en cuivre des eaux usées de temps sec.

⇒ Plomb : cet élément présente un comportement particulier. La charge mesurée à l'exutoire est inférieure d'environ 80 % aux charges pénétrant dans le réseau d'assainissement. Les calculs réalisés en janvier en l'absence de lavage des rues montrent des flux à l'exutoire supérieurs aux flux entrant identifiés. La principale source d'apport de plomb semble donc être le lavage des rues. Or, les résultats du Tableau IV.2 montrent une très grande variabilité (facteur 10 entre le dernier et le premier décile) des concentrations en plomb dans les eaux de lavage sur le site du Marais. Dans notre calcul, il peut alors y avoir une surestimation de cette source à la pollution plombifère globale et donc entraîner des flux entrant identifiés supérieurs aux flux à l'exutoire du bassin versant. Des mesures complémentaires seraient utiles afin de confirmer cette hypothèse.

⇒ Zinc : comme pour le cadmium et le cuivre, le lavage de la voirie est une source modérée de ce métal (environ 20%) tout comme l'eau potable (environ 15 %). Les "autres" sources correspondent donc à des apports majeurs.

Une des origines caractéristiques des eaux usées non prises en compte dans nos calculs d'entrées sont les matières fécales. L'estimation de cette contribution nécessite plusieurs hypothèses notamment l'utilisation de données mesurées sur des effluents de même nature mais sur d'autres sites :

- ⇒ les activités industrielles étant limitées sur le bassin versant du Marais, le volume d'eaux domestiques et industrielles estimées par Gromaire-Mertz (1998) est donc essentiellement imputable aux eaux domestiques ;
- ⇒ le volume des eaux domestiques est majoritairement issu des WC (Gromaire-Mertz, 1998) ;
- ⇒ les concentrations en MES des eaux de WC varient entre 13 et 31 mg.l⁻¹ selon une étude réalisées aux USA et citée par Butler *et al.* (1995) ;
- ⇒ les teneurs métalliques des matières fécales prises en compte dans cette estimation sont celles citées dans le Tableau IV.8.

Ainsi, les matières fécales humaines, pourraient, sur ce site, représenter de 5 à 13 % des apports non identifiés en cadmium ($0,05$ à $0,14 \text{ mg.j}^{-1}$) mesuré à l'exutoire, de 4 à 12 % pour le cuivre ($1,8$ à $5,0 \text{ g.j}^{-1}$) et seulement de 1 à 3 % pour le zinc ($6,8$ à $17,3 \text{ g.j}^{-1}$). Cette source métallique n'apparaît donc pas être majeure. Bien que les apports humains ne soient pas les seuls, il est difficile de penser que les autres entrées anthropiques soient suffisantes pour combler le déficit des différents éléments métalliques.

La contribution du réseau unitaire semble donc évidente, notamment du fait de l'existence d'un dépôt au fond des collecteurs susceptible d'expliquer les charges métalliques manquantes. Geiger (1984) en Allemagne, et plus récemment Verbanck (1990) en Belgique, ont montré l'existence d'une érosion du dépôt lors des pointes de débit par temps sec (le paramètre qu'ils ont suivi étant les MES). Les MES étant le vecteur de transport majeur des métaux traces dans le bassin versant du Marais, une telle érosion peut contribuer aux flux métalliques à l'exutoire. Lors du pic journalier de débit (entre 6 et 12 heures du matin), il y aurait donc érosion d'une fraction du dépôt grossier (partie superficielle) et remise en suspension de particules dans l'effluent. Puis, lorsque le débit diminue, il y aurait reconstitution de cette couche et ainsi de suite. Le dépôt en réseau d'assainissement unitaire semble donc être un acteur principal dans la pollution des eaux de temps sec et se caractérise par son caractère dynamique.

IV.3 – EAUX DE TEMPS DE PLUIE : CARACTERISATION ET TRANSPORT DES METAUX TRACES AU NIVEAU DU BASSIN VERSANT DU MARAIS

Une première analyse sur les eaux de ruissellement a fait l'objet d'un article intitulé "**Characterisation of urban runoff pollution in Paris**" publié dans **Water Science and Technology** (Gromaire-Mertz *et al.*, 1999) suite à une conférence internationale organisée à Lyon en 1998 sur le thème des Nouvelles Technologies en Assainissement Pluvial (NOVATECH). Cet article rassemble les résultats obtenus sur l'ensemble des paramètres mesurés (MES, MVS, DBO_5 , DCO, Cd, Cu, Pb, Zn et Hydrocarbures), mais sans aborder l'aspect des eaux urbaines transitant à l'exutoire du collecteur unitaire par temps de pluie. Il ne contient que les principales conclusions concernant les eaux de ruissellement et sera présenté à la fin de ce paragraphe en guise de synthèse des principaux résultats. Ce paragraphe IV.3 développe les résultats de cette publication (obtenus sur 16 événements pluvieux) en y ajoutant ceux obtenus sur 4 pluies supplémentaires.

IV.4.1 – Caractéristiques des événements pluvieux étudiés

20 événements pluvieux ont été échantillonnés pour l'étude des métaux traces dans les eaux de ruissellement urbaines du 05/07/1996 au 04/07/1997 (Tableau IV.11 ; Annexe IV.5). Un événement pluvieux est défini comme une précipitation d'une hauteur totale supérieure à 1 mm et séparée de l'événement précédent par une durée de temps sec d'au moins 30 minutes qui est le temps de concentration du bassin versant du Marais (Gromaire-Mertz, 1998). Les pluies présentent des caractéristiques très variables avec, malgré tout, une majorité d'événements faibles.

Tableau IV.11 : *Caractéristiques générales des événements pluvieux interceptés pour l'analyse des métaux traces dans les eaux de ruissellement urbaines*

	I_{moy} (mm.h ⁻¹)	I_{max} (mm.h ⁻¹)	H_{tot} (mm)	Durée (hh:mn)	Temps sec antérieur à la pluie (j)
<i>Médiane</i>	3,8	34,3	7,6	01:50	2,8
<i>Premier décile</i>	1,7	4,9	3,0	00:40	0,7
<i>Dernier décile</i>	15,9	97,7	17,9	04:15	10,4

Au niveau des avaloirs et des toitures, sept événements pluvieux (sur 20 au total) correspondent à un mélange de deux pluies successives qui n'ont pu être échantillonnées distinctement. Dans ces cas précis, les caractéristiques de la pluie "équivalente" ont été calculées comme suit (Gromaire-Mertz, 1998) :

- ⇒ Hauteur d'eau = Σ des hauteurs d'eau des deux pluies ;
- ⇒ Durée = Σ des durées des deux pluies ;
- ⇒ $I_{\text{moy}} = (\Sigma \text{ des hauteurs d'eau}) / (\Sigma \text{ des durées})$;
- ⇒ $I_{\text{max}} = \text{maximum} (I_{\text{max1}} ; I_{\text{max2}})$.

IV.3.2 – Concentrations métalliques dans les eaux de temps de pluie

IV.3.2.1 – Rappels sur les prélèvements effectués

Les diverses eaux de ruissellement ont été collectées au niveau des surfaces urbaines (toitures, chaussées et cours internes) et à l'exutoire du bassin versant. Les eaux de ruissellement de 11 toitures (3 en tuile, 3 en zinc, 4 en ardoise et 1 en ardoise-zinc), 6 chaussées, 3 cours internes et 1 exutoire de réseau d'assainissement unitaire ont ainsi été analysées. L'installation progressive des dispositifs de prélèvement, ainsi que les divers problèmes techniques rencontrés lors de la campagne de mesure (panne d'appareillage, problème de déclenchement des préleveurs, etc.) n'ont pas permis de collecter

le même nombre d'échantillons sur chaque site (Tableau IV.12). Les codes des différents sites ont été repris (Cf paragraphe I.1.2 du Chapitre I) pour différencier les sites de prélèvements de même nature.

Tableau IV.12 : Nombre de pluies recueillies sur chaque site de mesure

Toitures	Tuiles			Ardoise				Ardoise-Zinc	Zinc		
	TTRG	TTBP	TTBM	TARE	TARA	TARL	TARF	TAZN	TZNE	TZNP	TZNS
	20	20	7	16	7	4	7	7	19	6	7
Cours	CBET	CPAV	CGRA								
	9	7	4								
Chaussées	Vieille du Temple		Duval		Turenne						
	AROS	AMBM	ADUV	ARDS	ASTA	ATUR					
	8	5	5	7	4	9					
Exutoire	EXUT										
	20										

Sur ces différents échantillons, les concentrations métalliques (Cd, Cu, Pb, Zn) dissoutes (Annexe IV.6) et totales (Annexe IV.7) ont été déterminées. Les teneurs métalliques particulières ont été calculées par différence entre le total et le dissous, le tout divisé par la concentration en MES (Annexes IV.8 et IV.9).

IV.3.2.2 – Concentrations totales : comparaison avec l'eau de pluie et les eaux de temps sec

Les concentrations métalliques totales (Cd, Cu, Pb et Zn) des eaux de ruissellement prélevées au niveau des diverses surfaces urbaines et des eaux transitant à l'exutoire du bassin versant par temps de pluie sont représentées à la Figure IV.6. En raison de concentrations très variables d'un événement pluvieux à un autre, les valeurs représentatives choisies sont la médiane, les premiers et derniers déciles encadrant 80 % des événements pluvieux interceptés. Les eaux de ruissellement issues de surfaces urbaines de même nature ont été regroupées, et comparées aux concentrations métalliques totales mesurées dans les eaux de pluie et dans les eaux de ruissellement prélevées par temps sec (notées voirie) et les eaux usées de temps sec à l'exutoire (notées Exu (TS)). La Figure IV.6 regroupe ainsi les informations suivantes permettant de suivre l'évolution des concentrations métalliques totales tout au long du cheminement de l'eau sur le bassin versant du Marais :

- ⇒ Pluie : n = 29 échantillons (prélevés du 21/05/1996 au 22/10/1997) ;
- ⇒ Tuiles : les calculs ont été effectués sur les 3 toitures de surface semblable (n = 46 échantillons) ;
- ⇒ Ardoise : mêmes calculs que précédemment avec 4 toitures (n = 39 échantillons) ;

- ⇒ Zinc : calculs réalisés sur 3 toitures (n = 35 échantillons) ;
- ⇒ Cours : les 3 cours avec des revêtements différents (béton, pavée et graviers) ont été regroupées ensemble (n = 19 échantillons) ;
- ⇒ Avaloirs : les calculs ont été effectués sur chaque avaloir individuellement avec regroupement des deux types de chaussées drainées par chacun (n = 13, 12 et 13 échantillons pour Vieille du Temple, Duval et Turenne respectivement) ;
- ⇒ Voirie : ces données correspondent au lavage des chaussées par la ville (n = 16 échantillons) ;
- ⇒ Eaux usées de temps sec ("Exu (TS)") : les données (regroupées par tranches horaires) des campagnes de janvier et mars-avril 1997 ont été prises en compte (n = 46 échantillons) ;
- ⇒ Exutoire par temps de pluie ("Exu (TP)") : 20 événements pluvieux ont été pris en compte.

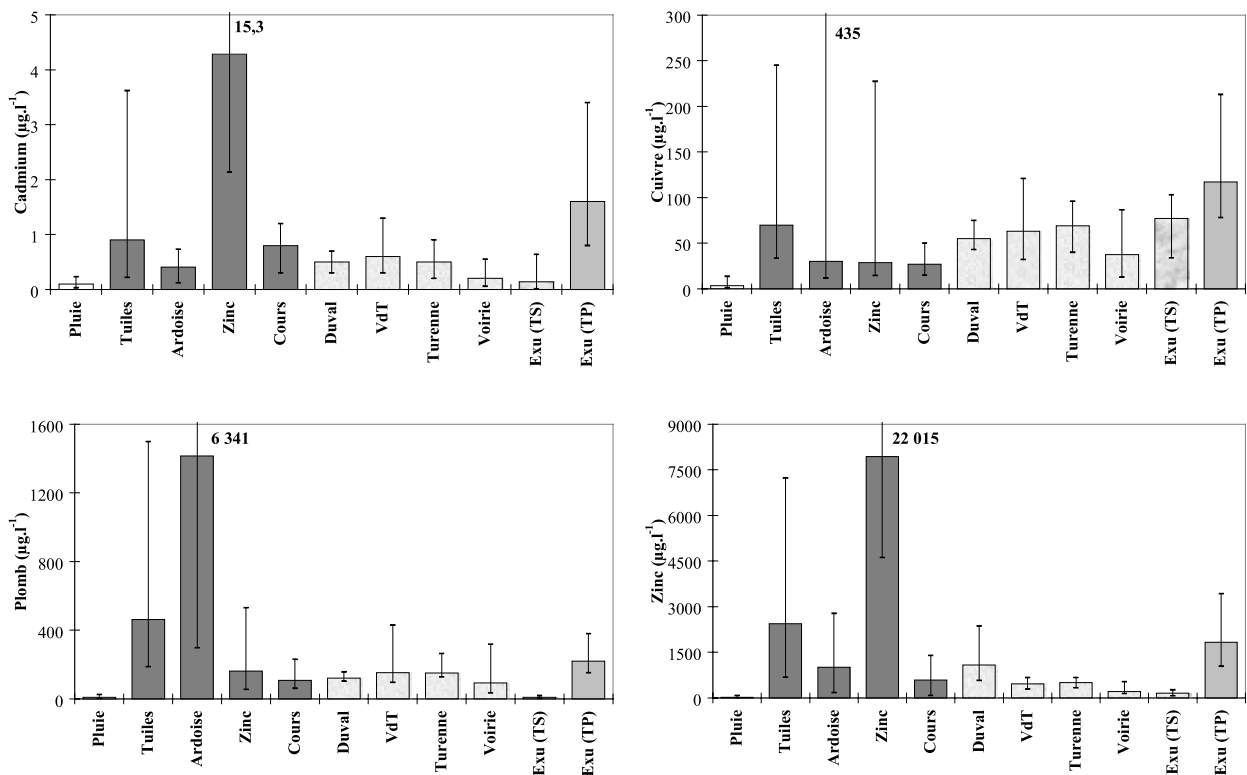


Figure IV.6 : Concentrations totales de Cd, de Cu, de Pb et de Zn dans les eaux de ruissellement et à l'exutoire du bassin versant du Marais par temps de pluie : comparaison avec les concentrations mesurées dans la pluie, les eaux de ruissellement et les eaux usées de temps sec (médiane et déciles inférieur et supérieur ; $\mu\text{g.l}^{-1}$)

La première observation importante pour les quatre métaux traces analysés est l'extrême variabilité des concentrations totales au sein de chaque site de mesure et notamment au niveau des toitures. De nombreux travaux sur les eaux de ruissellement ont déjà noté ce phénomène (DSEA,

1995 ; Mottier *et al.*, 1995 ; Herrmann *et al.*, 1994 ; Laurensot, 1998) dont les principales raisons sont vraisemblablement les caractéristiques de l'événement pluvieux (débit de pointe, volume ruisselé, hauteur d'eau, intensité de précipitation et dans une moindre mesure la durée de temps sec précédant la pluie) (Philippe et Ranchet, 1986). Les autres facteurs de variabilité sont la nature des matériaux des surfaces urbaines et leur état d'usure, notamment dans le cas des toitures (Förster, 1990 ; Quek et Förster, 1993 ; Yaziz *et al.*, 1989). Pour les chaussées, sur le site du Marais, plusieurs autres facteurs interviennent, à savoir la structure de la chaussée et son état, la fréquentation automobile, le stationnement. En effet, les charges contenues sur les rues en asphalte sont nettement supérieures à d'autres surfaces (environ 80 % selon Sartor *et al.*, 1974) et peuvent ainsi être un facteur de variation des concentrations métalliques dans les eaux de ruissellement.

En suivant la progression de l'eau dans la ville, l'évolution des concentrations métalliques totales médianes des quatre métaux traces est sensiblement différente permettant de distinguer deux groupes :

⇒ Cadmium, zinc et plomb : le classement des concentrations totales médianes aboutit à l'ordre suivant : Pluie < Exu (TS) \approx Voirie < Avaloirs \approx Cours < Exu (IP) < Toitures. Les concentrations de ces trois métaux sont en effet très fortes dans les eaux de ruissellement de toitures (toitures en zinc pour les deux premiers et toitures en ardoise pour le second). Ces eaux possèdent des concentrations de 8 à 14 fois supérieures à celles des eaux de ruissellement des chaussées (en prenant le cas extrême des toitures en zinc et en ardoise) et surtout 40 à 400 fois supérieures aux concentrations dans l'eau de pluie. Le large usage du zinc et du plomb dans les revêtements de toitures du bassin versant du Marais, soit au niveau des tôles constituant le toit, soit au niveau des encadrements de fenêtres, soit au niveau des chéneaux, soit au niveau des gouttières, induit en liaison avec la forte acidité de l'eau de pluie à Paris (Garnaud *et al.*, 1999) une dissolution importante de ces éléments métalliques (Mottier et Boller, 1992) et explique ainsi les fortes concentrations mesurées. Le zinc et le cadmium présentent une évolution comparable du fait de leur similitude chimique et de leur liaison métallurgique, le cadmium étant une impureté du minerai de zinc (AFEE, 1978). La pollution métallique issue de ces toitures en zinc doit être prise en considération car ces toitures représentent 30 % de la surface globale du bassin versant du Marais et un rejet direct éventuel de telles eaux dans le milieu récepteur engendrerait des effets toxiques importants.

⇒ Cuivre : le classement des concentrations totales médianes est différent de celui des 3 métaux précédents : Pluie < Cours \approx Toitures < Avaloirs \approx Voirie \approx Exu (TS) < Exu

(TP). Les concentrations de cet élément sont beaucoup plus homogènes sur l'ensemble des eaux prélevées sur le bassin versant. Les eaux de ruissellement des toitures présentent des valeurs médianes semblables à celles sur les autres sites, mais aussi des concentrations très élevées lors de certains événements. Le niveau de contamination de l'eau de pluie croît significativement lorsqu'elle ruisselle. Ceci est lié à la corrosion des gouttières et du matériel urbain (Mottier et Boller, 1992) au contact de l'eau de pluie.

Sur l'ensemble des différents types d'eaux de ruissellement, le zinc est l'élément métallique majeur, devant le plomb, le cuivre et le cadmium. Les valeurs médianes des concentrations métalliques totales mesurées à l'exutoire sont plus fortes par temps de pluie que par temps sec d'un facteur 16, 2, 24 et 11 pour le Cd, le Cu, le Pb et le Zn respectivement. Cette hausse significative pour le Cd, le Pb et le Zn est clairement due à l'apport par les eaux de ruissellement (toitures, cours et chaussées).

La comparaison des valeurs mesurées sur le bassin versant du Marais avec la bibliographie doit être faite avec prudence (Tableau IV.13). En effet, chaque auteur a calculé des concentrations moyennes ou médianes selon différents critères (à l'échelle d'une année, à l'échelle de l'événement ...) et surtout sur des sites de mesure présentant des caractéristiques différentes d'utilisation (Mottier et Boller, 1992).

Tableau IV.13 : Concentrations métalliques totales dans diverses eaux de ruissellement de temps de pluie ($\mu\text{g.l}^{-1}$)

Surface	Lieu, type	Cd	Cu	Pb	Zn	Référence	
Toit zinc	France	4,3	29	162	7 930	(médiane)	Cette étude
Toit ardoise		0,4	30	1 416	1 008		
Toit tuiles		0,9	70	462	2 436		
Toitures	France	–	18	64	3 000	(médiane)	Laurensot (1998)
Toit zinc	Allemagne	1,4	26	38	43 544	(moyenne)	Quek et Förster (1993)
Toit tuiles		0,6	355	39	43		
Toitures	–	0,7	27	23	290	(moyenne)	Mottier et Boller (1992)
Toitures	Allemagne	1,0	24	104	235	(moyenne)	Xanthopoulos et Hahn (1992)
Toitures	Japon	–	53,8	42,5	728	(moyenne)	Murakami et Nakamura (1990)
Chaussées	France	0,5	63	138	560	(médiane)	Cette étude
Chaussées	Allemagne	1,9	144	200	236	(moyenne)	Dannecker <i>et al.</i> (1990)
Chaussées	Japon	–	122	133	552	(moyenne)	Murakami et Nakamura (1990)
Chaussées	Allemagne	6,4	108	311	603	(moyenne)	Xanthopoulos et Hahn (1992)
Chaussées	France	–	68	109	250	(médiane)	Laurensot (1998)
Collecteur	Unitaire	1,5	114	215	1 639	(médiane)	Cette étude
Collecteur	Unitaire	–	16	99	631	(médiane)	Laurensot (1998)
Collecteur	Séparatif	–	–	142	733	(moyenne)	Granier <i>et al.</i> (1990)
Collecteurs	Unitaire	0,6 à 20	48 à 109	20 à 172	363 à 825	(moyenne)	DSEA (1994, 1995)

Pour les trois groupes d'eaux de ruissellement (toitures, chaussées et exutoire du collecteur), les concentrations métalliques de Cd, de Cu, de Pb et de Zn mesurées sur le bassin versant du Marais sont parmi les plus fortes. Elles reflètent le caractère particulier de notre site d'étude (quartier du Marais) qui est un vieux quartier de Paris qui se caractérise essentiellement par des eaux de ruissellement de toitures très contaminées en métaux traces par rapport à d'autres villes françaises : cas de Nancy (Laurensot, 1998), et à d'autres pays : cas du Japon (Murakami et Nakamura, 1990) et de l'Allemagne (Xanthopoulos et Hahn, 1992). Par contre, les valeurs pour le toit en zinc sont du même ordre de grandeur que dans l'étude de Quek et Förster (1993) réalisées sur des toitures expérimentales à Bayreuth (Allemagne). Les eaux de ruissellement des chaussées sont du même ordre de grandeur que la bibliographie. Les eaux collectées à l'exutoire du bassin versant paraissent relativement contaminées en métaux par rapport à d'autres collecteurs unitaires de la région parisienne (DSEA, 1995) du fait certainement de concentrations métalliques fortes dans les eaux de ruissellement de toitures. De manière globale, les concentrations métalliques mesurées dans les eaux de ruissellement du bassin versant du Marais sont représentatives d'un milieu fortement urbanisé.

IV.3.2.3 – Variabilité des concentrations totales en fonction du site de mesure

Les concentrations métalliques médianes rassemblées dans le Tableau IV.13 par type d'eaux de ruissellement ne permettent pas d'évaluer la variabilité qui peut exister au sein d'un même type de toitures (zinc, ardoise et tuiles) ou au niveau des différentes chaussées et cours internes. Dans l'étude de variabilité qui va suivre, la toiture en ardoise-zinc n'est pas prise en compte car ce site regroupait à la fois deux type de toitures distinctes. De plus, tous les événements pluvieux ont été pris en considération bien que la pluie du 25 Avril 1997 présente des valeurs beaucoup plus élevées.

➤ Variabilité au niveau des eaux de ruissellement de toitures (Figure IV.7) : les différences observées pour les quatre métaux traces entre les différentes toitures semblent essentiellement reliées aux matériaux constitutifs du toit et de la descente de gouttière (Herrmann *et al.*, 1994). En effet, dans le cas du zinc (le cadmium ayant le même comportement), les concentrations les plus faibles sont mesurées au niveau des toits n'ayant aucune couverture en zinc (cas de TARF et TTBM), le zinc mesuré dans les eaux de ruissellement de ces toits n'aurait qu'une origine atmosphérique. Par ailleurs, les toits entièrement recouverts de feuilles de zinc (TZNE, TZNP et TZNS) ont des concentrations nettement plus élevées que les toits avec quelques parties et / ou descentes de gouttière en zinc (TARE, TARL, TARA, TTBP et TTRG). La solubilisation et l'entraînement par la pluie du zinc constituant les matériaux de toitures sont donc les facteurs prédominants expliquant les différences

de concentration en Cd et en Zn des différentes toitures (Quek et Förster, 1993 ; Mottier *et al.*, 1995 ; Mottier et Boller, 1992 ; Autuguelle *et al.*, 1996). Pour le cuivre, seuls trois types de toiture présentent des concentrations nettement plus fortes (TZNS, TARF et TTBM). Ce phénomène est lié à la présence de gouttière en cuivre sur ces sites. Ainsi, comme pour le cadmium et le zinc, la pluie solubilise par son caractère acide le cuivre constituant ces gouttières (Mottier et Boller, 1992). Les concentrations totales de plomb sont également très variables d'un site à l'autre, mais ne semblent pas uniquement liées à la nature de la toiture, mais plutôt à l'usage du plomb pour le traitement ou l'habillage d'une toiture. En effet, les concentrations les plus fortes sont celles sur les toits (TARE, TARF et TTBM principalement) où l'on retrouve un des facteurs suivants : habillage des fenêtres en plomb, faitages réalisés avec des feuilles de plomb, couverture des balcons, utilisation de chéneaux en plomb, etc. L'utilisation de tels procédés est peu courant à Paris (coût élevé) et est essentiellement réalisée à la demande de l'architecte, notamment pour l'entretien des monuments historiques du fait d'une grande résistance des matériaux en plomb.

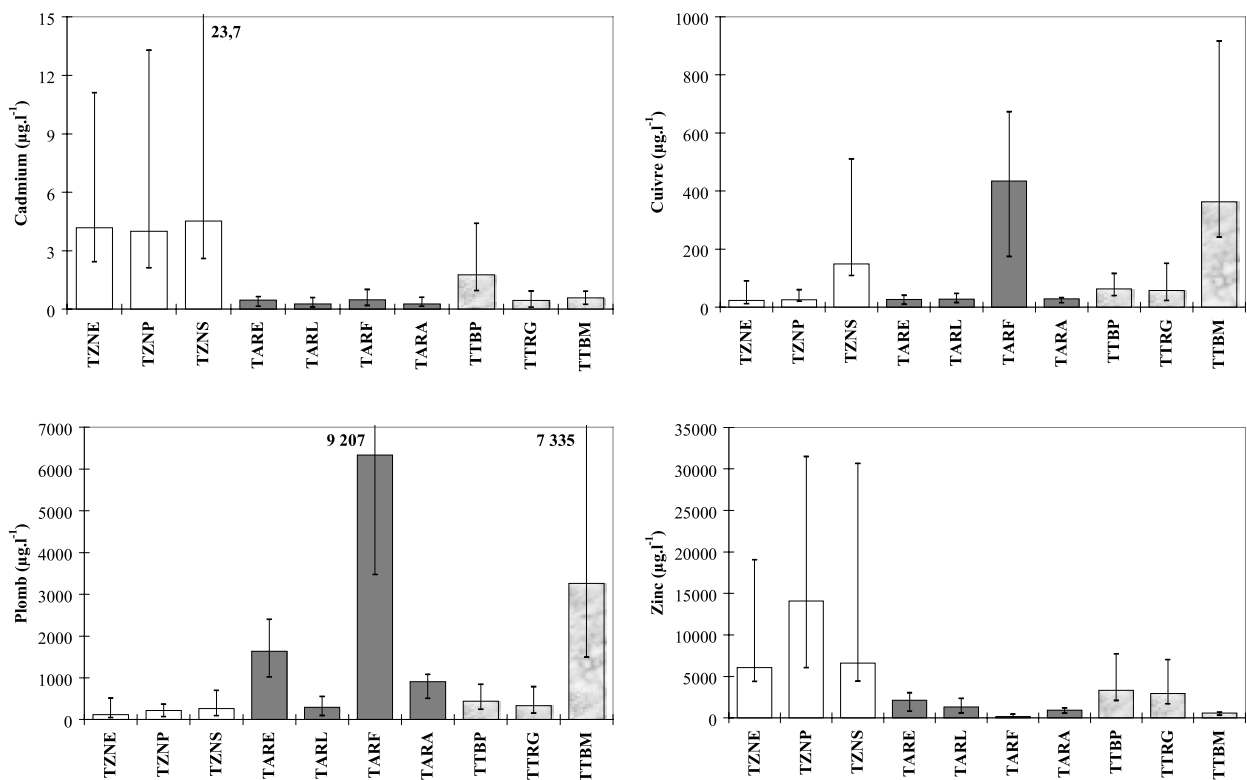


Figure IV.7 : Concentrations totales de Cd, de Cu, de Pb et de Zn mesurées dans les eaux de ruissellement des différentes toitures : médiane, déciles inférieur et supérieur (voir Tableau IV.12 pour la signification des sigles)

➤ Variabilité au niveau des eaux de ruissellement de cours internes (Figure IV.8) : les trois cours étudiées sur le bassin versant du Marais ne présentent pas de différences significatives en ce qui concerne les concentrations métalliques totales, la cour constituée de gazon et de graviers possédant tout de même les concentrations les plus faibles. La structure de cette cour (présence de gravier et de

terre) offre de nombreux sites de fixation pour les métaux traces. Cette structure (à l'image d'une chaussée poreuse) se comporte comme un filtre et réduit donc les concentrations métalliques totales. Quek et Förster (1993) ont observé le même phénomène au niveau d'une toiture en graviers. La contamination métallique des deux autres types de cours internes doit essentiellement provenir des retombées atmosphériques humides et sèches, ces dernières étant sans doute prépondérantes (cet aspect sera approfondi un peu plus loin dans ce chapitre IV en raisonnant en terme de teneurs métalliques).

➤ Variabilité au niveau des eaux de ruissellement de chaussées (Figure IV.9) : chacun des 3 avaloirs équipés sur le bassin versant du Marais a permis de prélever les eaux de ruissellement de deux types de chaussées dont les caractéristiques sont différentes. Pour les quatre éléments traces étudiés, le comportement est semblable avec des concentrations relativement homogènes sur l'ensemble des eaux de ruissellement. Les interprétations possibles restent limitées du fait d'un nombre d'échantillon faible par site (n variant de 4 à 9) et de périodes de prélèvement différentes. Toutefois, la rue des Rosiers (AROS au niveau de l'avaloir Vieille du Temple) et la rue Saint-Antoine (ASTA au niveau de l'avaloir Turenne) semblent se démarquer des autres rues par des concentrations totales en Cd, en Cu et en Pb plus élevées.

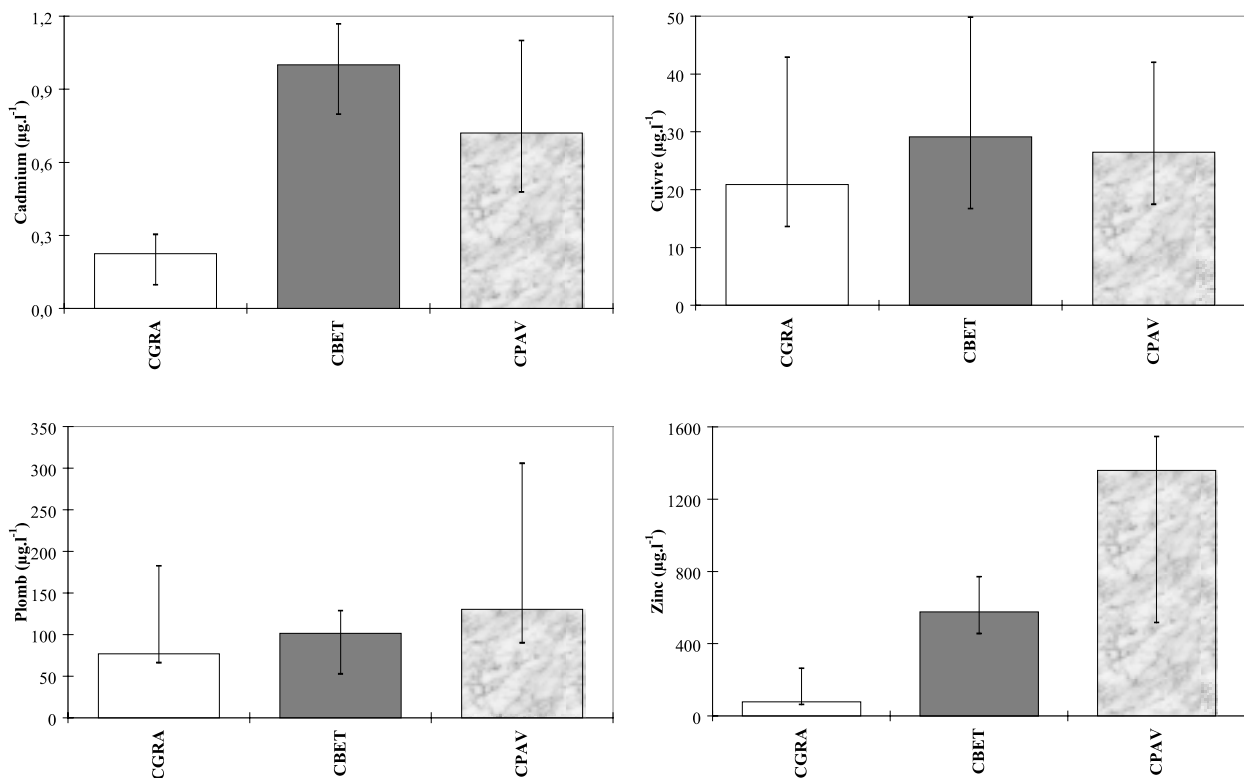


Figure IV.8 : Concentrations totales de Cd, de Cu, de Pb et de Zn mesurées dans les eaux de ruissellement de cours internes de nature différente : médiane, déciles inférieur et supérieur (voir Tableau IV.12 pour la signification des sigles)

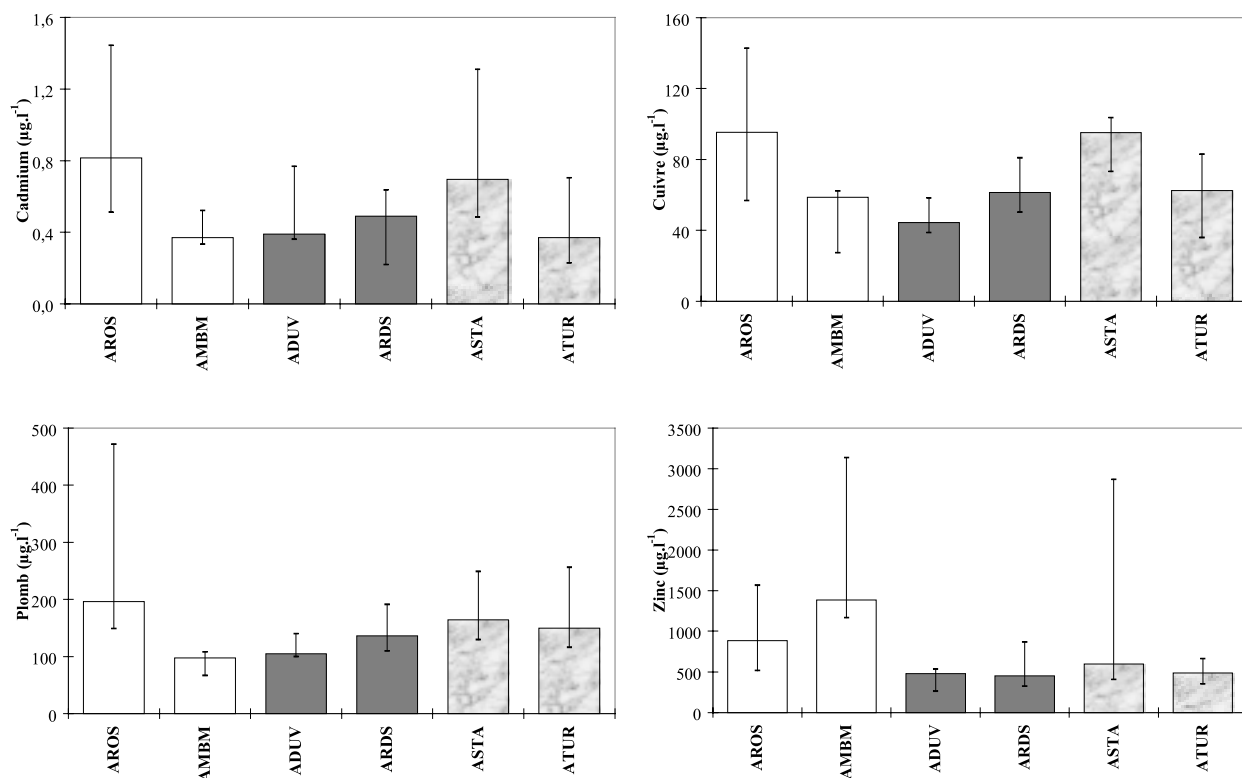


Figure IV.9 : Concentrations totales de Cd, de Cu, de Pb et de Zn mesurées dans les eaux de ruissellement de chaussées de nature différente : médiane, déciles inférieur et supérieur (voir Tableau IV.12 pour la signification des sigles)

Les facteurs influençant la qualité des eaux de ruissellement des chaussées semblent donc difficile à déterminer, le trafic automobile n'ayant apparemment pas d'impact net. Les fortes concentrations totales de zinc mesurées dans les eaux de ruissellement de la rue du Marché des Blancs Manteaux (AMBM, avaloir Vieille du Temple) est difficilement explicable du fait de l'absence de source connue de ce métal à cet endroit précis. L'hypothèse du déversement d'une gouttière en zinc sur la chaussée a été émise (Gromaire-Mertz, 1998) mais n'a pu être vérifiée sur site par temps de pluie.

IV.3.2.4 - Conclusions

Les concentrations métalliques totales dans les eaux de ruissellement du bassin versant du Marais à Paris montrent une variabilité importante d'un événement pluvieux à un autre. La variabilité "inter-rues" des eaux de ruissellement issues des chaussées et des cours internes n'est pas significative. Les eaux de ruissellement issues du lessivage des toitures sont les plus contaminées en métaux traces, cette contamination étant responsable de la variabilité observée et liée à la nature du toit et de la descente de gouttière. La pluie (par son acidité et sa capacité d'érosion, de dissolution et d'entraînement) est un acteur essentiel

dans la dynamique de la pollution métallique des eaux de ruissellement des toitures, mais aussi dans une moindre mesure des chaussées et cours internes.

IV.4.3 – Répartition de la pollution métallique entre les phases dissoute et particulaire

La connaissance de la forme prise par les métaux lors de leur transport dans la ville est un paramètre important, notamment en ce qui concerne l'évaluation de méthodes de traitement des eaux pluviales urbaines. L'évolution de la répartition du cadmium et du zinc est semblable, le cuivre et le plomb ayant des comportements différents (Figure IV.10) bien que le caractère variable soit attribuable à chacun d'entre eux. En raisonnant sur les valeurs médianes, on observe que le cadmium et le zinc sont essentiellement dissous au niveau des toitures. La fraction particulaire de ces métaux devient ensuite prédominante (au niveau des eaux de ruissellement des cours et des chaussées et dans les eaux transitant à l'exutoire du bassin versant), sauf pour le zinc qui reste réparti entre les deux phases jusqu'à l'exutoire. Le cuivre est, quant à lui, mis à part à l'exutoire et au niveau des toitures en ardoise, est présent à 60 % sous forme particulaire ; la variabilité concernant cet élément métallique est la plus forte. Le plomb est majoritairement sous forme particulaire dans toutes les eaux de ruissellement. Au niveau des toitures en ardoise, le plomb peut avoir une forme dissoute majoritaire en fonction de l'événement pluvieux considéré. Ces répartitions sont semblables à celles observées lors des diverses études menées sur le thème des eaux de ruissellement de toitures (Förster, 1996 ; Mottier et Boller, 1992 ; Quek et Förster, 1993) et de chaussées (Constant, 1995 ; Laurensot, 1998 ; Lara-Cazenave, 1994).

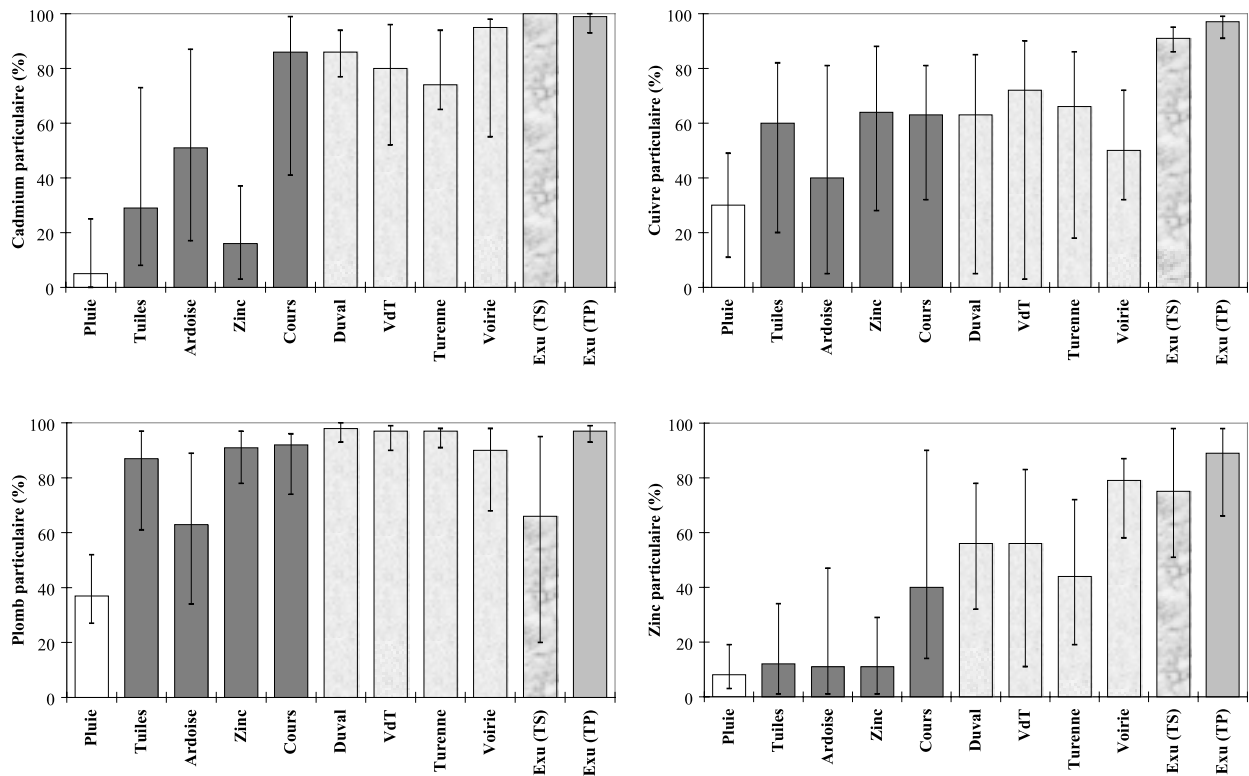


Figure IV.10 : Pourcentage de Cd, de Cu, de Pb et de Zn sous forme particulaire dans les eaux de ruissellement prélevées par temps de pluie : comparaison avec la pluie et les eaux de temps sec : médiane, déciles inférieur et supérieur

Les deux facteurs clés de cette répartition des métaux traces entre les phases dissoute et particulaire sont le pH et la quantité de MES. En effet, la comparaison des médianes de chacun de ces paramètres dans la pluie et les diverses eaux de ruissellement montre des variations significatives (Figure IV.11). Plus les eaux de ruissellement se déplacent vers l'exutoire et plus la concentration de MES augmente, favorisant ainsi la fixation des métaux à la surface des particules qui devient alors leur mode de transport préférentiel. La neutralisation progressive de l'eau de pluie favorise ce mode de transport en évitant la remise en solution des métaux. Cette neutralisation des eaux a lieu dès le ruissellement sur les toitures, les chaussées ou les cours internes par dissolution de sels présents sur ces surfaces et / ou constitutifs des matériaux urbains (CaCO_3 essentiellement).

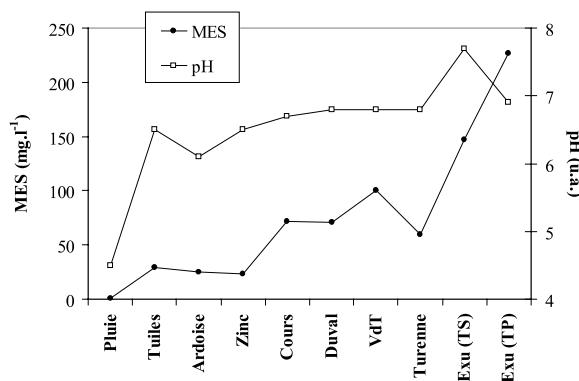


Figure IV.11 : Concentrations de MES et valeurs de pH dans les eaux de ruissellement : comparaison avec l'eau de pluie et les eaux de temps sec à l'exutoire

D'un point de vue de la gestion de la pollution métallique des eaux pluviales, si l'on désire effectuer une décantation des eaux de ruissellement (notamment de toit) en vue d'une utilisation éventuelle, il apparaît utile et judicieux de faire ruisseler ces eaux sur des surfaces ou dans des canalisations dont le matériau possède un pouvoir tampon de pH et permet ainsi d'augmenter la fraction particulaire des métaux (Mottier et Boller, 1992).

IV.3.4 – Teneurs métalliques des particules des eaux de ruissellement

Le suivi des teneurs métalliques dans les eaux de ruissellement est intéressant pour visualiser la nature des particules transportées par temps de pluie. La Figure IV.12 représente les teneurs métalliques mesurées par temps sec et par temps de pluie dans les eaux de ruissellement et dans les retombées sèches (RS).

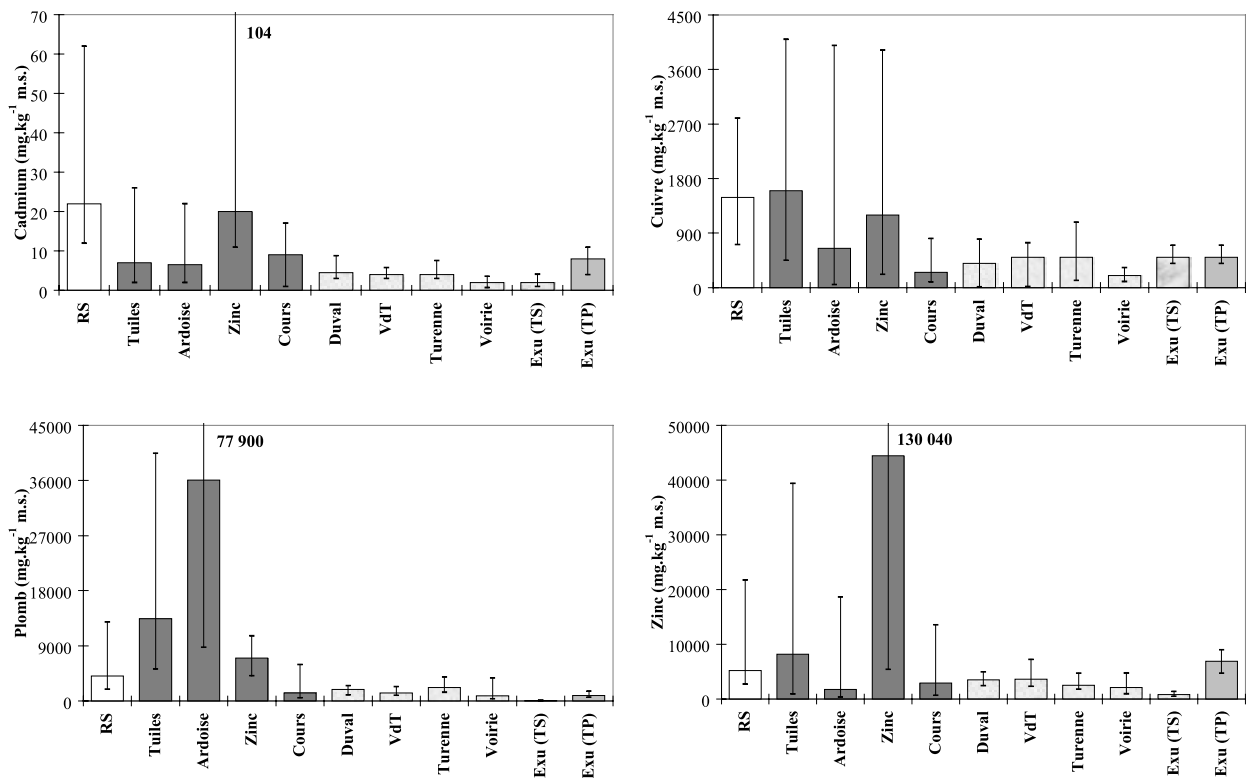


Figure IV.12 : Teneurs de Cd, de Cu, de Pb et de Zn dans les eaux de ruissellement : comparaison avec les retombées atmosphériques sèches et les eaux de temps sec : médiane, déciles inférieur et supérieur

Tout comme les concentrations métalliques totales, les teneurs métalliques des particules des eaux de ruissellement présentent une variabilité significative d'un événement pluvieux à un autre, cette dernière étant plus marquée au niveau des toitures. Les particules sont très chargées en métaux au niveau des toitures et beaucoup moins dans les eaux circulant dans le réseau d'assainissement.

L'abondance de MES dans les eaux du réseau associée à des concentrations totales plus faibles expliquent ce phénomène. Par ailleurs, la comparaison avec les retombées atmosphériques sèches apportent des éléments intéressants. Les particules atmosphériques seraient la composante majeure du matériel particulaire véhiculé par les eaux de ruissellement des toitures et également des cours internes (pour la même raison). Dans les cas particuliers cités précédemment, le matériau constitutif de la toiture doit certainement être érodé, avec également une ré-adsorption des métaux dissous (du fait de la neutralisation de l'acidité de l'eau de pluie) sur les MES pour expliquer les teneurs mesurées. Selon Förster (1996), cette participation du matériau de toiture à la pollution métallique entraîne des variations importantes. Pour les quatre métaux, les teneurs particulières des retombées atmosphériques sèches sont supérieures ou égales aux particules transportées par les eaux ruisselant sur les chaussées et transitant dans le réseau d'assainissement. Il peut s'agir alors soit d'un effet de dilution par augmentation de la concentration de MES, soit d'une modification de la nature des particules lors de leur transport dans le réseau d'assainissement.

Les données de la bibliographie sur les teneurs métalliques dans les eaux de ruissellement sont rares notamment au niveau des surfaces urbaines (Tableau IV.14). Les teneurs métalliques des eaux de ruissellement de toitures de Paris sont fortes en comparaison à celles déterminées par Artières (1987) dont les données sont issues d'une toiture située en milieu rural. Les teneurs des eaux de ruissellement de chaussées sont du même ordre de grandeur que la littérature, tout comme pour les eaux transitant à l'exutoire du bassin versant. Ces résultats viennent de nouveau confirmer le fait que ce site du bassin versant urbain du Marais apparaît typique d'un milieu urbain fortement urbanisé. La valeur de Cd de l'étude réalisée par la DSEA (1995) est surprenante bien qu'elle soit identique pour les deux collecteurs servant de site de mesure (Cachan et Joinville) : des rejets industriels sont probablement à l'origine de ces contaminations.

Tableau IV.14 : Teneurs métalliques des eaux de ruissellement par temps de pluie ($mg.kg^{-1} m.s.$)

Surface	Lieu, type	Cd	Cu	Pb	Zn	Référence	
Toit zinc	France	20,0	1 200	7 000	44 400	(médiane)	Cette étude
Toit ardoise		6,5	650	36 050	1 750		
Toit tuiles		7,0	1 600	13 450	8 200		
Toitures	France	4,0	34	–	2 200	–	Artières (1987)
Chaussées	France	4,0	500	1 750	3 300	(médiane)	Cette étude
Chaussées	–	8,1	553	1 620	2 050	–	Harrison et Wilson (1985a)
Chaussées	France	6,7	470	702	1 926	(moyenne)	Lara-Cazenave (1994)
Collecteur	Unitaire	8,0	500	900	6 900	(médiane)	Cette étude
Collecteur	Unitaire	1,6 – 6,5	74 – 188	33 – 294	1 136 – 1 880	–	Michelbach et Wöhrle (1993)
Collecteur	Unitaire	–	34	210	1 337	(médiane)	Laurenson (1998)
Collecteur	Unitaire	106,0	337	686	2 239	(moyenne)	DSEA (1995)

IV.3.5 – Synthèse et conclusions : "Characterisation of urban runoff pollution in Paris"

Water, Science and Technology, Volume 19, Numéro 2, 1-8

**CHARACTERISATION OF URBAN RUNOFF
POLLUTION IN PARIS**

M.C. Gromaire-Mertz, S. Garnaud, A. Gonzalez, G. Chebbo

CERGRENE-LABAM (ENPC, ENGREF, UPVM)

ENPC, 6-8 av. Blaise Pascal, Cité Descartes Champs sur Marne,

77455 Marne la Vallée Cedex 2, France

ABSTRACT

Runoff was collected from 4 roofs, 3 courtyards and 6 streets on an experimental catchment in central Paris, and analysed for SS, VSS, COD, BOD₅, hydrocarbons, heavy metals both as regards dissolved and particle fractions. Whereas street runoff showed important SS, COD and hydrocarbon loads, roof runoff was noticeable for its high concentration of heavy metals. These concentrations in comparison with water quality standards enhance the importance of runoff pollution. The use of sample settling for runoff treatment is discussed on the basis of data concerning the distribution between dissolved and particle bound pollution loads, along with settling velocity measurements. Runoff particles were found to be highly contaminated with heavy metals and hydrocarbons, which raise the problem of sludge disposal.

KEYWORDS

Heavy metals; hydrocarbons; organic matter; urban runoff; settling velocities; suspended solids.

INTRODUCTION

Growing urbanisation in the last decades has made urban runoff a major problem both from the point of view of the flow quantities and from their quality. Numerous studies have pointed out the pollution from storm waters flows from both separate and combined sewers (Saget, 1994), and their impact on natural waters. Traditional drainage systems appear insufficient and far too expensive to manage wet weather flows and it becomes necessary to intervene at all levels of the urban water cycle so as to reduce the runoff volume and its pollution.

Development of alternative technologies and control of wet weather pollution requires accurate data on the quality and on the characteristics of runoff pollution from different types of surfaces before it is mixed and transported in a sewer. At present, this type of data is scarce, partial and sometimes contradictory. Whereas some studies were carried out on street runoff (Sartor and Boyd, 1972; Astruc *et al.*, 1979; Dannecker *et al.*, 1990), very little attention was given before the last few years to roof and yard runoff which was considered as unpolluted. As shown by recent studies however (Chang and Crowley, 1993; Förster, 1996), roof runoff can be an important source of trace pollutants.

Experiments carried out in the catchment "Le Marais" in Paris as part of a research program on the origins and the characteristics of CSO (Gromaire-Mertz *et al.*, 98), allowed a detailed characterisation of the different types of urban runoff from a town centre. After a short description of the experimental methods, this article indicates the range of concentrations measured in runoff, as well as the proportion of particle bound pollution. Particles are characterised by their settling velocities and pollution loads.

EXPERIMENTAL METHODS

Sampling Sites and Equipment

"Le Marais" catchment (Figure 1) is situated in central Paris, in an old residential district with small businesses (Figure 1). Its area of 42 ha is densely populated (295 inhabitants/ha) and is impervious at 90%. The catchment can be divided into three kinds of urban surfaces, leading to three different types of runoff: roofs cover 54.5% of the area, streets represent 23%, the remaining 22.5% of the surface takes in courtyards, gardens and public areas. In this catchment, street gutters are swept daily. Sidewalks and gutters are washed two to five times a week with a pressurised water jet. Most streets are cleaned with a suction dust-collector five days a week.

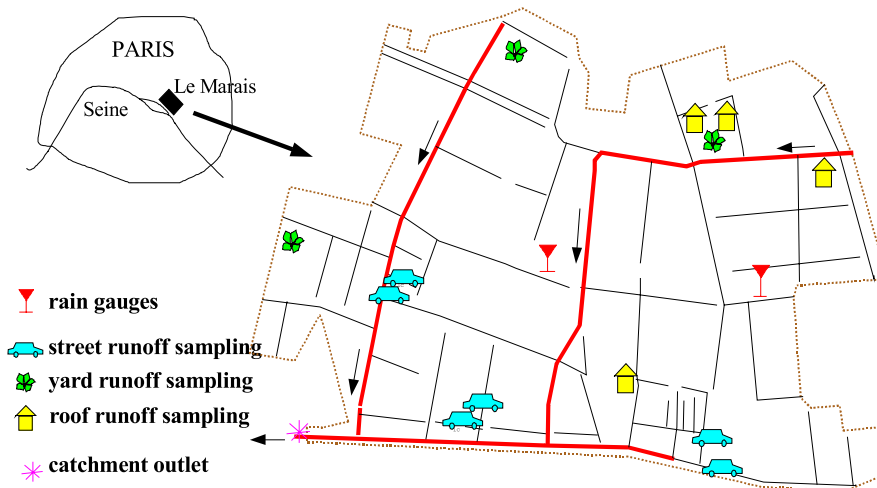


Figure 1 : *Map of the experimental catchment and location of the sampling sites*

Rainfall was measured on the experimental catchment with two tipping bucket rain gauges. In order to characterise and quantify the pollution from roof, street and yard runoff, several sampling sites representative of the different type of land use were chosen (Figure 1).

Roof runoff was sampled from four roofs, representative of roof covering in central Paris (Table 1). Event mean samples were taken in the roof gutters and collected in 100 litre containers.

Table 1 : Characteristics of the four experimental roofs

Roof name	Covering material	Gutter material	Area (m ²)
Tile 1	Interlocking clay tiles	Zinc	33
Tile 2	Flat clay tiles (70 %) + zinc sheets	Copper	40
Zinc	Zinc sheets	Zinc	71
Slate	Slate	Zinc	85

Time lapse samples were collected with automatic water samplers in three yard gullies. The three yards studied included one paved with cobble stones, one concreted and planted with trees and one permeable with grass and gravel covering. Moreover, the paved yard, unlike the concreted yard, is regularly cleaned.

Street runoff from six different streets (characteristics are given in Table 2) was collected in three gullies situated at street corners. For financial reasons we studied only 3 streets out of the 6 at each rain event. Equipping a street gully hole consisted in building a wall to separate waters collected on each side of the gully, draining the water, removing coarse solids of several centimetres, measuring the flow (tipping bucket flowmeter) and taking flow weighted samples (automatic water samplers). A full description of the monitoring equipment is given in (Gromaire-Mertz *et al.*, 1998).

Table 2 : Characteristics of the streets from which runoff is sampled

Street name	Lanes	Parking	Traffic	Asphalt	Business	Drainage area
St Antoine	3	no	heavy	good	numerous	1017 m ²
Turenne	2	yes	medium	good	few	1700 m ²
Duval	1	yes	low	poor	few	160 m ²
Roi de Sicile	1	yes	low	good	few	284 m ²
Marché Bl Manteaux	1	no	low	good	no	195 m ²
Rosiers	1	no	medium	good	numerous	186 m ²

Measurements

Whereas the only measurements taken for roof and yard runoff were event mean concentrations, for street runoff we also measured the hydrographs and, for some events, pollutographs and settling velocities of the suspended solids.

Three types of pollutants were studied: suspended solids (SS) which are known to be an important vector of stormwater pollution; organic matter which is responsible for shock effects in the receiving waters and micro pollutants which have serious cumulative effects. Organic matter was evaluated via volatile suspended solids (VSS), chemical oxygen demand (COD) and biological oxygen demand (BOD₅) measurements, which are commonly used for stormwater characterisation. For micro pollutants we choose to measure hydrocarbons and four heavy metals (Cd, Cu, Pb, Zn), which seemed the most specific to urban runoff pollution. All analyses were performed both on dissolved (< 0.45 μm) and on total or on solid fraction.

SS were determined by filtration at 0.45 μm, according to the NFT90-105 AFNOR method. Filters were calcined at 525°C to measure VSS. DBO₅ was established following the NFT90-103 AFNOR method, whereas for COD we used the HACH micro-method.

For dissolved metals, the filtrate was acidified at pH 1 by concentrated nitric acid. For total metals, bulk samples were digested by concentrated nitric acid (18 ml) and concentrated perchloric acid (2 ml). Metal concentrations were determined using a flame (Zn) or furnace (Cd, Cu and Pb) atomic absorption.

For hydrocarbons, the solid fraction was Soxhlet extracted by a mixture CH₂Cl₂:MeOH. The liquid phase was extracted by decanting with CH₂Cl₂. After a purification and a separation into aliphatic and aromatic fractions, the samples were injected on a GC-MS using an

HP5890 series II. Hydrocarbons were quantified in relation to perdeuterated hydrocarbons added to the samples prior to extraction.

RESULTS AND DISCUSSION

Rain event characteristics

In this article we will present results from 16 rain events with wide spread characteristics (Table 3), collected between July 1996 and may 1997, mainly during the summer and the spring periods. However, for technical and financial reasons, street and yard runoff could not be sampled on all sites for each rain event (see Table 4). Hydrocarbon analyses are still underway, thus we will only present results for the first 7 events.

Table 3 : Rain event characteristics

	Rain depth (mm)	Mean intensity (mm/h)	Maxium intensity over 5 mn (mm/h)	Rain duration (hh:mn)	Dry weather period (days)
minimum	2.7	1.1	2.6	00:30	0.1
maximum	21.6	24.0	80.8	06:56	50.5
median	8.6	3.7	14.8	02:00	3.0

Table 4 : Number of samples collected on each site

roof runoff	yard runoff			street runoff					
for each site	concrete yard	paved yard	Gravel yard	Rosiers	Duval	St Antoine	Roi de Sicile	Marché Bl Manteaux	Turenne
16 (7)	7 (0)	5 (0)	3 (3)	6 (6)	5 (5)	4 (4)	3 (0)	3 (0)	5 (0)

() : number of samples for hydrocarbons

Event mean concentrations

Table 5 gives the range of event mean concentrations measured for each type of runoff.

Table 5 : Range of event mean concentrations for roof yard and street runoff

	Roof runoff			Yard runoff			Street runoff		
	min	Max	median	min	max	median	min	max	median
SS mg/l	3	304	29	22	490	74	49	498	92.5
COD mg/l	5	318	31	34	580	95	48	964	131
BOD5 mg/l	1	27	4	9	143	17	15	141	36
HC µg/l	37	823	108	125	216	161	115	4032	508
Cd µg/l	0.1	32	1.3	0.2	1.3	0.8	0.3	1.8	0.6
Cu µg/l	3	247	37	13	50	23	27	191	61
Pb µg/l	16	2764	493	49	225	107	71	523	133
Zn µg/l	802	38061	3422	57	1359	563	246	3839	550

Table 6 : Water quality standards

(1) EEC prescription for treatment plant discharges	(2) maximum concentrations for level 2 water quality in France	(3) maximum concentrations for water discharges from industries
SS mg/l	35	Cd µg/l 200
COD mg/l	125	Cu µg/l 500
BOD5 mg/l	25	Pb µg/l 500
	Zn µg/l 1000 - 5000	Zn µg/l 2000

(1) Directive of the council N°91/271, 21 May 1991, referring to urban waste water treatment

(2) Level 2 = irrigation, fish live, no bathing, advanced treatment for drinking water production, animal watering tolerated (Eurydice92, 1997)

(3) Arrêté du 1^{er} mars 1993 relatif aux prélèvements et à la consommation d'eau ainsi qu'aux rejets de toute nature des installations classées pour la protection de l'environnement

For suspended solids and oxygen consuming substances we notice, in accordance with the literature (Xanthopoulos and Hahn, 1992), that the highest concentrations are found in street runoff, whereas roof runoff is far less polluted. Street and yard runoff are an important source of SS and COD. SS concentrations from street runoff were similar or superior to those of waste waters (150 mg/l) for 15% of the samples. All street samples exceeded the EEC prescription for treatment plant outlets for SS, and 60% exceeded it for COD (Table 6). SS and COD concentrations in roof runoff are usually low, with a median value about 30 mg/l, but for some events concentration up to 300 mg/l were observed. BOD values are low for all types of runoff. However, BOD5 concentrations from street and yard runoff often

exceeded the EEC prescription for treatment plant outlets (25 mg/l). If we compare the mass of pollution produced by runoff and by dry weather flow at the scale of a rain event, the situation is even worse, as runoff volumes are far superior to dry weather flow volumes.

The heaviest hydrocarbon loads were found in street runoff (median value=508 $\mu\text{g/l}$), due to their traffic related origin. But the high level of hydrocarbons in roof and yard runoff also suggests that there is an important contribution from the atmosphere in cities.

For heavy metals, unlike the other parameters of pollution, the highest concentrations were measured in roof runoff. This is especially striking for lead and zinc, for which median concentrations in roof runoff are 4 to 6 times higher than in street and yard runoff. A comparison of these heavy metal concentrations with French water quality standards (Table 6) underlines the threat of direct discharges for natural waters. Lead concentrations exceeded level 2 in the water quality standard for almost all collected runoff samples. This quality level was also often exceeded for Zn concentrations. Moreover, Zn and Pb concentrations were superior to the limit value for industrial water discharges for most roof runoff samples and some yard and street runoff samples. Copper and cadmium concentrations, with exception to cadmium concentrations in the zinc sheet roof runoff, remained within the level 2 water quality.

Whereas SS, COD and BOD5 concentrations were quite similar from one roof to another, heavy metal concentrations varied a lot depending on the sampling site. Extremely high Zn and Cd concentrations were measured for the zinc covered roof and to a less extent for the two roofs covered with tiles (Figure 2). This phenomena, which has already been noticed for zinc by Förster (1996), is probably linked to the erosion of the zinc roofing material and, for the tile and slate roofs, of the zinc gutters. For cadmium it can be explained by the fact that cadmium is a minor constituent of zinc products. The very high level

of lead in the runoff from the slate roof can be explained by the use of lead for window frames and rooftops.

Variations from one street to another are difficult to discuss as the rain events studied were not the same for all sampling sites. However, runoff from rue des Rosiers (Figure 3), which is a small and crowded street with a lot of snacks was far more loaded in SS (median = 244 mg/l), COD (median = 333 mg/l), BOD (median = 88 mg/l) and hydrocarbons (median = 1892 mg/l). On the base of our results, we could not relate heavy metal concentrations to traffic density, as rue St Antoine and rue Turenne with heavy traffic did not show significantly higher concentrations than the other streets.

Ground wash-off on the gravel covered yard lead to high SS concentrations (up to 490 mg/l) with low VSS rates. Differences between the concreted and the paved yard were observed for SS and oxygen consuming matter. They can be linked to the presence of trees and birds on the concreted yard and to the difference of cleaning practices. Whatever sampling site and pollution parameter we consider, there is a great variability of the event mean concentrations depending on the rain event. For roof runoff the results were mainly correlated with the previous dry weather period.

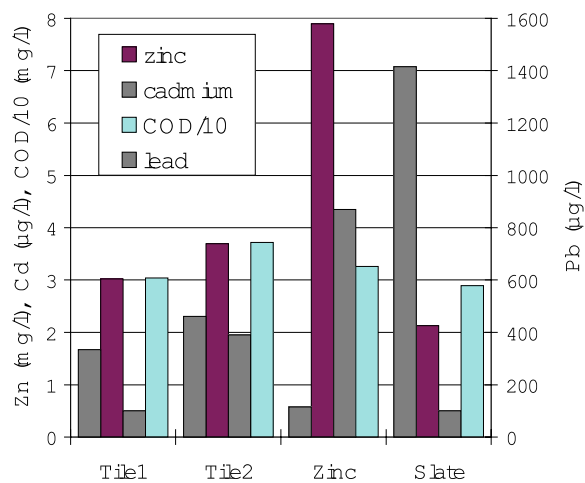


Figure 2 : Median COD, Pb and Zn concentrations for each roof sampling site

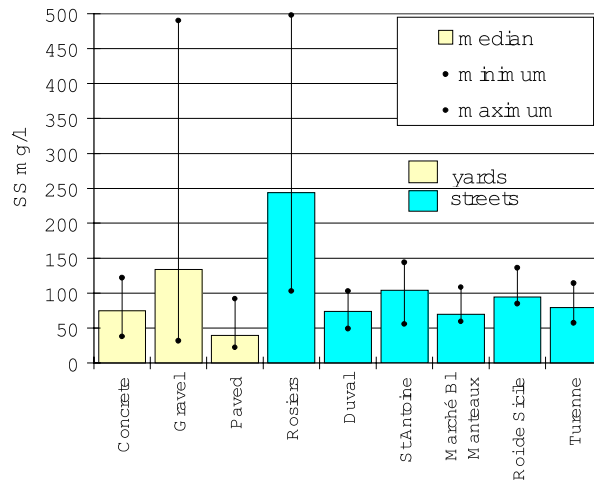


Figure 3 : Range of SS concentrations for different street and yard sampling sites

Proportion of pollution linked to the particles

Except for hydrocarbons and lead, which are mainly bound to particles for almost all samples, the distribution between dissolved and particle bound pollution is very fluctuant (Table 7). However, solids are the main vector of pollution in street and yard runoff, whereas the part of dissolved pollution is far more important for roof runoff. These results join the observations made by Förster (1996) for roof runoff. For street runoff literature data are more disparate, if most authors agree that lead is strongly bound to particles, results differ for Cd, Cu and Zn (Dannecker *et al.*, 1990; Astruc *et al.*, 1979).

According to our results, suspended solids removal, through settling or filtration, will cause an important reduction of lead and hydrocarbons loads in all types of runoff. For COD, BOD, Cd, Cu and Zn, it allows an improvement of the quality of street runoff, but its efficiency is uncertain for yard and especially for roof runoff.

The very high concentrations of dissolved metals measured on roof runoff can make its infiltration hazardous. It can lead locally to important soil contaminations and in the case where the ground water level is near to the ground level it may represent a threat for the quality of ground water.

Table 7: Percentage of particle bound pollution (*=calculated on the first 7 events)

	Roof runoff			Yard runoff			Street runoff		
	min	max	median	min	max	median	min	max	median
COD mg/l	17	91	64	24	78	55	45	94	66
BOD5 mg/l	3	81	49	41	89	71	41	86	69
HC µg/l	57	97	85	62	96	87	70	99	87
Cd µg/l	3	90	28	33	100	94	51	97	80
Cu µg/l	1	99	58	30	87	71	47*	93*	72*
Pb µg/l	26	99	87	74	99	95	83	100	97
Zn µg/l	0	73	9	10	96	72	44*	96*	75*

Particle characteristics

Settling is often presented as a simple and efficient way to reduce runoff pollution before its introduction into surface waters or its infiltration. Nevertheless, its implementation requires good knowledge of particle characteristics: from their settling velocities, arises treatment efficiency, from the nature of particles depends quality of the sludge produced and its possible use.

Settling velocities. Settling velocities were measured for three rain events out of those presented in this paper, on event mean runoff samples from two or three streets each time. As we can see from Figure 4, the settling characteristics of the transported particles depend on the sampling site but above all on the rain event characteristics. The median settling velocities measured for the heaviest of the three rain events was ten times higher than for the weakest one. Previous dry weather duration does not seem to be a determining factor.

Settling velocities of street runoff particles are far lower than those measured at storm sewer outlets by Chebbo (1992): the median velocities varied from less than 0.001 cm/s to 0.023 cm/s, and 30 to 57% of the particle mass settled with less than 0.002 cm/s, whereas the median settling velocity at storm sewer outlets is of 0.2 cm/s on an average. Moreover, several studies (Xanthopoulos and Augustin, 1992; Chebbo, 1992) proved that pollutants are mainly linked to the finest particles, thus to the less settled. Thus runoff treatment by

through means of settling appears difficult to implement. Removing these solids supposes either the addition of chemicals so as to improve settling or the use of filtration processes.

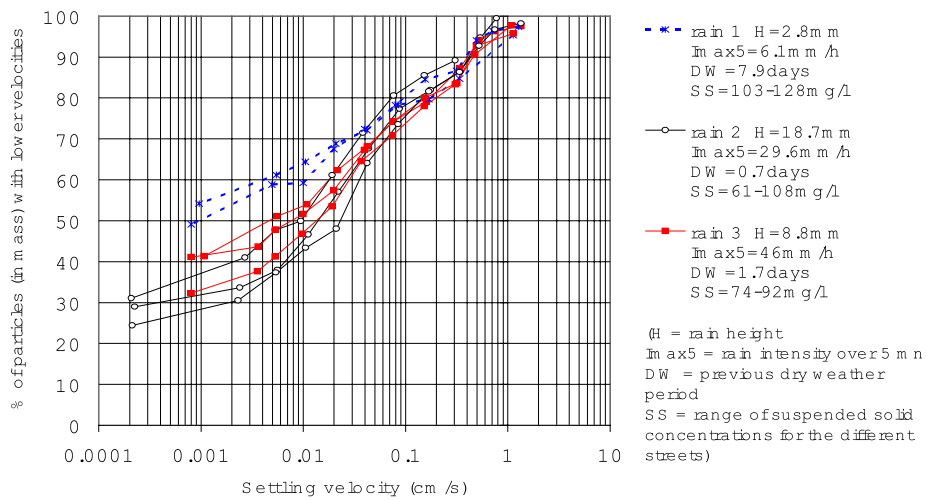


Figure 4 : Settling velocities, measured on street runoff event mean samples from 3 different streets and for 3 rain events

Pollution loads on particles. Table 8 shows the loads of VSS, hydrocarbons and metals on suspended solids, measured for the different types of runoff. These loads vary in a wide range from one sample to another. The greatest variability is observed for roof runoff particles whereas it is less important for street and yard runoff particles.

One can notice a difference in the nature of suspended solids from roof runoff and those from street and yard runoff. Solids from roof runoff are rather mineral, with a median volatile solid content of 39%. They present very high hydrocarbons and heavy metal contents. Zinc loads up to 232 mg/g were measured for the zinc roof, and lead loads up to 173 mg/g for the slate roof. Solids found in yard and street (except for the gravel and grass yard) were more organic, with a volatile solids content from 40 to 80%. Heavy metals and hydrocarbon loads are lower than for roof runoff but still significant.

Table 8 : Range of volatile solids, hydrocarbons and heavy metals contents of suspended solids from roof, yard and street runoff (* = calculated on the 7 first events)

Concentrations (mg/g)	Roof runoff			Yard runoff			Street runoff		
	min	max	median	min	max	median	min	max	median
VS/SS	140	680	390	120	800	600	400	700	550
Hcpart/SS	0.1*	50*	4.3*	1*	3*	3*	1*	26.5*	5.9*
Cdpart/SS	0.001	0.154	0.014	0.001	0.029	0.009	0.003	0.026	0.005
Cupart/SS	0.01	6.4	0.92	0.027	0.9	0.2	0.3*	1.5*	0.5*
Pbpart/SS	0.3	173.4	13.1	0.5	5.6	1.3	0.7	3.6	1.8
Znpart/SS	0.2	232.5	8.7	0.4	52.2	2.6	2.3*	69.1*	4.1*

A comparison with the maximal heavy metals content allowed in France for an agricultural use of sludge (NF U44-041) underlines the high contamination of runoff solids. Lead contents almost always exceeded the threshold value of 0.8 mg/g and zinc contents exceeded the limit value of 3 mg/g for 50 to 80% of the samples. Median Pb and Zn contents for roof particles were far over these limits. Copper and cadmium contents for yard and street runoff were usually within the limits respectively of 1 mg/g and 0.02 mg/g, whereas it was exceeded for about 40% of the roof runoff samples.

CONCLUSION

Runoff characterisation in central Paris, confirms the important degree of street runoff pollution. It also proved that roof runoff, far from being unpolluted, is even a greater source of trace elements than streets. Up to the very high heavy metal concentrations measured on roof runoff samples, their direct discharges could have toxic effects on natural waters and their local infiltration would rapidly lead to soil contamination. The use of metals like zinc, lead or copper for roof covering and gutters appear prejudicial for runoff quality.

Alternative technologies, especially infiltration and water re-use, should be implemented with caution. A preliminary treatment of runoff is necessary. Nevertheless, settling alone is insufficient, due to the relatively high level of dissolved pollution and the low settling

velocities. Thus, new technologies, involving adsorption processes, ion exchange or flocculation, have to be developed for a fast and affording runoff pre-treatment. The question of the treatment and disposal of the removed solids and pollutants should also be developed.

ACKNOWLEDGEMENTS

This work was supported by the Water Agencies, the municipality of Paris, the Ile de France county, the Laboratoire Central des Ponts et Chaussées and the French Ministry of Research.

REFERENCES

- Astruc, A., Astruc, M., Beguin, S. and Mericam, P. (1979). Qualité chimique des eaux de ruissellement d'une ville moyenne. *T.S.M. L'EAU*, 74(2), 79-85.
- Chang, M. and Crowley, C.M. (1993). Preliminary observations on water quality of storm runoff from four selected residential roofs. *Wat. Res. Bul.* 29(5), 777-783.
- Chebbo, G. (1992). *Solides des rejets urbains par temps de pluie: caractérisation et traitabilité*. Ph.D. Thesis, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, Paris, France, 410p + appendices.
- Dannecker, W., Au, M. and Stechmann, H. (1990). Substance load in rainwater runoff from different streets in Hamburg. *The Science of the Tot. Env.*, 93, 385-392.
- Eurydice92, coordinated by Chocat, B. (1997). *Encyclopédie de l'hydrologie urbaine et de l'assainissement*. Lavoisier Tec & Doc, Paris.
- Förster, J. (1996). Patterns of roof runoff contamination and their potential implications on practice and regulation of treatment and local infiltration. *Wat. Sci. & Tech.* 33(6), 39-48.

Gromaire-Mertz, M.C., Chebbo, G. and Saad, M. (1998). Origins and characteristics of urban wet weather pollution in combined sewer systems. *Wat. Sci. & Tech.* (In press)

Saget, A. (1994). *Base de données sur la qualité des rejets urbains de temps de pluie: distribution de la pollution rejetée, dimension des ouvrages d'interception*. Ph.D.Thesis, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, Paris, France, 333p.

Sartor, J.P. and Boyd, G.B. (1972). Water pollution aspects of street surface contaminants. In: *EPA-R2-72-081*, U.S. Environmental Protection Agency.

Xanthopoulos, C. and Hahn, H.H. (1992). Sources of pollution of stormwater runoff from urban areas. In: *NOVATECH 92, Analysis and Modelisation*, 43-53.

Xanthopoulos, C. and Augustin, A. (1992). Input and characterization of sediments in urban sewer systems. *Wat. Sci. & Tech.* 25(8), 21-28.

IV.4 – COMPOSITION IONIQUE DES EAUX PRELEVEES PAR TEMPS DE PLUIE

IV.4.1 – Qualité des résultats obtenus

Comme pour les analyses anioniques et cationiques des retombées atmosphériques sèches et humides, les résultats concernant les eaux de ruissellement et les eaux transitant par temps sec et par temps de pluie dans le réseau d'assainissement ont été validés en calculant la balance ionique (le principe est décrit au paragraphe II.5.2 du Chapitre II). Les analyses d'ions majeurs ont été effectuées sur la fraction dissoute des différentes eaux (inférieur à $0,7 \mu\text{m}$, $n = 195$), les échantillons des toitures supplémentaires n'ayant pas été pris en compte. Les balances ioniques montrent qu'il y a un déficit d'anions majeurs dans 75 % des cas (Figure IV.13). Ce déficit représente en moyenne sur tous les échantillons analysés 40 % de la concentration totale de cations majeurs détectés. Il faut noter que dans 10 % des cas, les hydrogénocarbonates n'ont pu être dosés par manque d'échantillon alors qu'ils constituent probablement une forme anionique significative (dissolution des carbonates par la pluie acide). Outre cette absence, ce déséquilibre peut provenir de la nature chimique de la solution analysée (matrice dissoute complexe), ou encore de la non détection de substances dans ces échantillons, acides organiques et fluorures notamment.

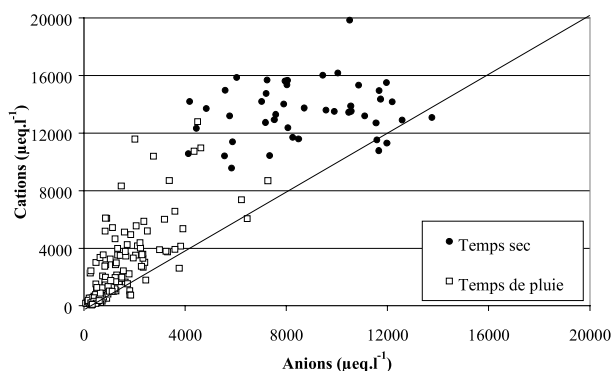


Figure IV.13 : Balance ionique des échantillons d'eaux de ruissellement et d'eaux transitant à l'excutoire du collecteur unitaire par temps sec et par temps de pluie

La qualité des analyses apparaît donc moins bonne que pour les retombées atmosphériques. C'est pourquoi ces résultats seront considérés avec précaution et interprétés en terme d'ordre de grandeur en exprimant les médianes et les déciles inférieur et supérieur des différents ions majeurs (concentrations et flux).

IV.4.2 – Ordres de grandeur des concentrations ioniques

IV.4.2.1 – Anions majeurs

Les concentrations anioniques médianes (Cl^- , N-NO_3^- , P-HPO_4^{2-} , S-SO_4^{2-} et HCO_3^-) mesurées dans les échantillons d'eaux prélevées par temps sec et par temps de pluie sur le bassin versant du Marais sont représentées et comparées à l'eau de pluie à la Figure IV.14 (Annexe IV.10). Comme pour les métaux traces, les concentrations anioniques présentent une variabilité significative d'un événement pluvieux à un autre, mais peu par temps sec. En effet, les rapports entre les déciles supérieur et inférieur varient de 3 à 14 par temps de pluie et sont compris entre 3 et 4 par temps sec (sauf pour les nitrates dont le rapport atteint à 30). Les hydrogénocarbonates sont les anions les plus abondants devant les chlorures, les sulfates, et les nitrates et les sulfates dont les concentrations dissoutes sont équivalentes. En suivant l'évolution des concentrations médianes des entrées à la sortie du bassin versant, 3 groupes semblent se démarquer :

⇒ Chlorures et phosphates : leurs concentrations dans les différents types d'eau de ruissellement sont du même ordre de grandeur et surtout équivalentes voire inférieures à celles dans les eaux de pluie. Les eaux usées sont très chargées en ces deux ions, environ 40 à 100 fois plus concentrées que les eaux de ruissellement de toitures. Ces concentrations élevées de phosphates dans les eaux usées apparaissent normales, cet élément ionique étant associé à l'usage domestique de lessive.

⇒ Sulfates et hydrogénocarbonates : pour ces deux éléments, les médianes des concentrations peuvent être classées dans l'ordre Exu (TS) > Exu (TP) > Avaloirs ≈ Cours internes > Toitures > Eau de pluie. Les particules atmosphériques déposées par temps sec, contenant des sulfates et du carbonate de calcium sont certainement une des causes de l'augmentation des concentrations de ces anions dans les eaux de ruissellement de toitures, tout comme une dégradation partielle des toits. Les concentrations relativement élevées (par rapport aux toitures) mesurées au niveau des cours sont essentiellement dues à la cour en gravier qui est, de part sa nature, une source majeure de sels carbonatés. Les activités domestiques et / ou artisanales doivent contribuer de façon notable aux charges anioniques des eaux usées.

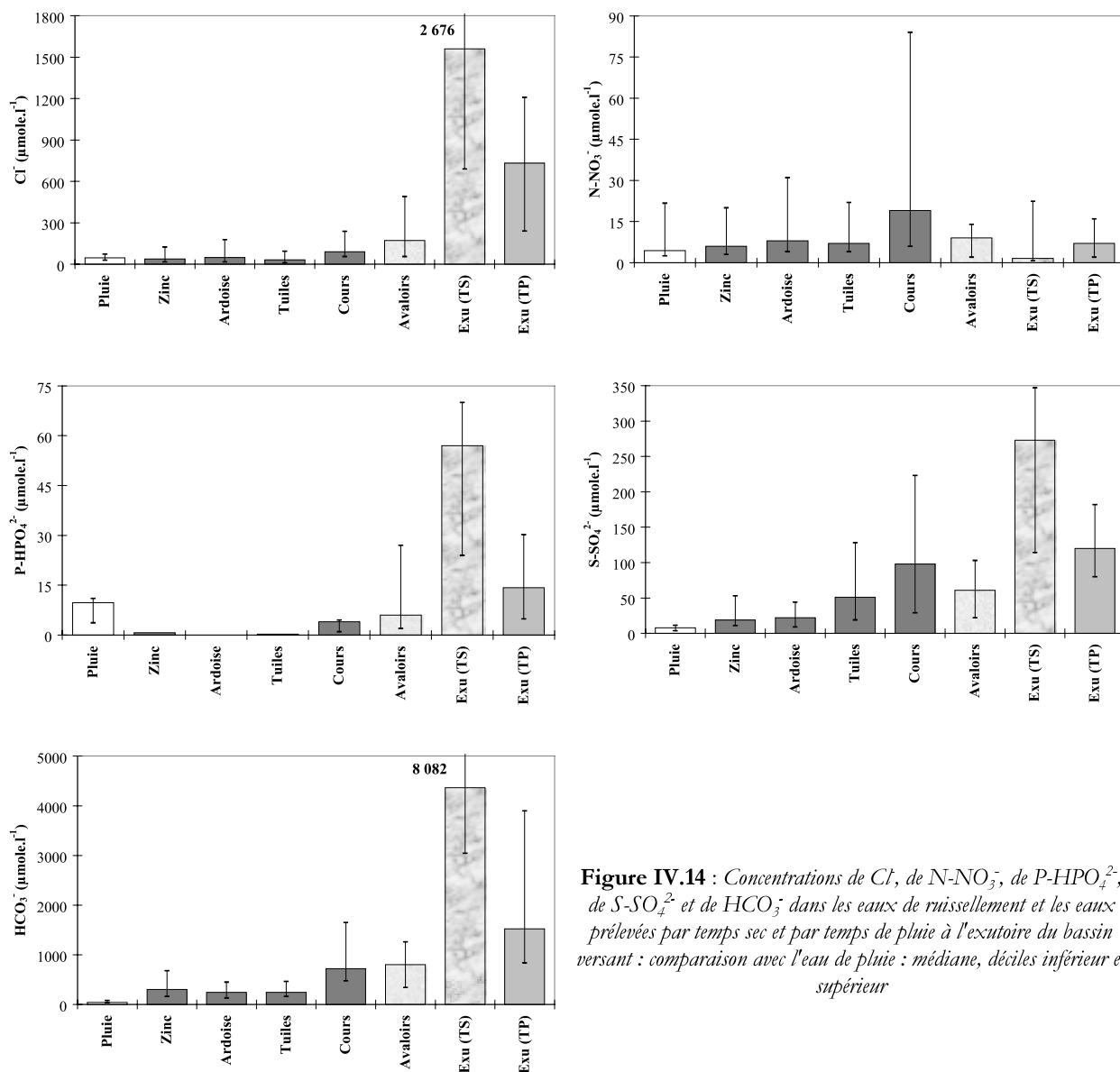


Figure IV.14 : Concentrations de Cl^- , de N-NO_3^- , de P-HPO_4^{2-} , de S-SO_4^{2-} et de HCO_3^- dans les eaux de ruissellement et les eaux prélevées par temps sec et par temps de pluie à l'exutoire du bassin versant : comparaison avec l'eau de pluie : médiane, déciles inférieur et supérieur

⇒ Nitrates : le comportement de l'azote sous forme de nitrates est marginal car ces concentrations sont du même ordre de grandeur quelles que soient les eaux urbaines considérées. Les concentrations médianes dans les eaux usées sont malgré tout inférieures aux eaux de ruissellement et surtout à l'eau de pluie. Comme l'ont observé Ebbert et Wagner (1987), les apports atmosphériques humides seraient donc une source significative d'azote des eaux de ruissellement urbaines. Les concentrations médianes les plus élevées sont mesurées au niveau des cours, et notamment dans les eaux ruisselant sur la cour en gravier dont une partie est engazonnée.

Les études de la composition anionique des eaux de ruissellement de toitures et de chaussées sont relativement abondantes en milieu urbain, mais s'intéressent peu à la qualité des effluents transitant dans les réseaux d'assainissement (Tableau IV.15). Les concentrations anioniques dans les

eaux de ruissellement de toitures du bassin versant du Marais sont du même ordre de grandeur que les valeurs de la bibliographie, avec toutefois des concentrations en azote (sous forme de nitrate) supérieures d'un facteur 3 à 4. Les données concernant les eaux de ruissellement de chaussées sont très variables d'une étude à une autre, les valeurs de cette étude étant comprises dans ce domaine de variabilité. Cette variabilité est essentiellement liée à la spécificité du site de mesure et notamment à la saison durant laquelle les prélèvements ont été réalisés. En effet, dans le cas des chlorures, les concentrations peuvent être jusqu'à 100 fois supérieures en hiver du fait de l'usage de sels pour traiter les chaussées contre le verglas (Stotz et Krauth, 1994). Les concentrations mesurées par Ng (1987) sont plus faibles qu'à Paris du fait d'une activité industrielle majeure lors de son étude effectuée sur un petit bassin versant (11 ha). Or, les activités domestiques apparaissent être une source importante d'anions ce qui explique les différences observées.

Tableau IV.15 : Concentrations anioniques dans les eaux de ruissellement urbaines et en collecteur unitaire par temps de pluie ($\mu\text{mole.l}^{-1}$)

Site	Lieu, type	Cl ⁻	N-NO ₃ ⁻	S-SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	P-HPO ₄ ²⁻	Référence
Toit zinc	France	38	6,0	19	303	0,7	(médiane) Cette étude
Toit ardoise		48	8,0	22	246	nd	
Toit tuile		32	7,0	51	246	0,3	
Toitures	–	10	2,0	9	–	–	(moyenne) Mottier <i>et al.</i> (1995)
Toitures	–	23	0,6	19	–	–	(moyenne) Mottier et Boller (1992)
Chaussées	France	172	9,0	61	803	6,0	(médiane) Cette étude
Chaussées	Allemagne	110	12,4	50	–	–	(moyenne) Dannecker <i>et al.</i> (1990)
Chaussées	–	169 à 3 521	2,1	56	–	–	(moyenne) Mottier et Boller (1992)
Chaussées	France	–	0,7	24	–	0,1	(médiane) Montrejeud-Vignoles <i>et al.</i> (1996)
Chaussées	Angleterre	225	–	146	–	–	(médiane) Harrison et Wilson (1985b)
Chaussées	France	–	0,7	6	–	0,7	(moyenne) Vignoles et Herremans (1992)
Chaussées	–	1 014	2,0	286	–	–	(moyenne) Stotz et Krauth (1994)
Collecteur	Unitaire	732	7	120	1 525	14,3	(médiane) Cette étude
Collecteur	Unitaire	102	–	75	–	–	(moyenne) Ng (1987)

Remarques : Mottier *et al.* (1995) : moyenne sur une toiture en tuiles et une en polyester ; Stotz et Krauth (1994) : chaussées poreuses (données d'été pour les chlorures et pour l'année pour les autres).

IV.4.2.2 – Cations majeurs

La Figure IV.15 regroupe les résultats des concentrations médianes des cations dans les eaux urbaines prélevées par temps sec et par temps de pluie (Annexe IV.11). Le calcium et le sodium sont les cations les plus abondants dans les eaux de ruissellement et les eaux usées, devant l'azote sous forme ammoniacale, le potassium et le magnésium. La variabilité d'une pluie à une autre est de

nouveau significative avec des rapports entre les déciles pouvant atteindre 60 dans le cas des eaux de ruissellement de toitures.

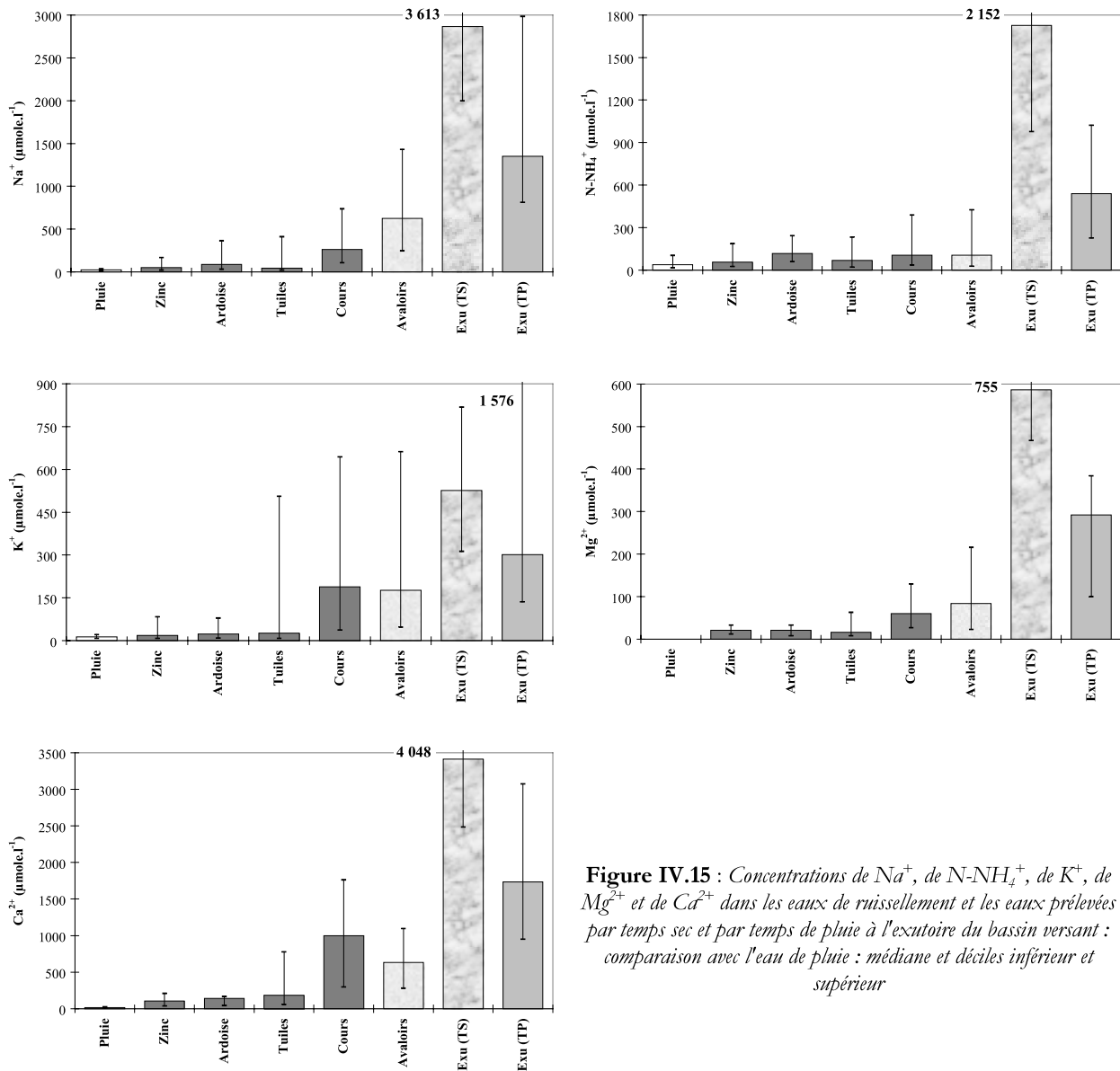


Figure IV.15 : Concentrations de Na^+ , de N-NH_4^+ , de K^+ , de Mg^{2+} et de Ca^{2+} dans les eaux de ruissellement et les eaux prélevées par temps sec et par temps de pluie à l'escutoire du bassin versant : comparaison avec l'eau de pluie : médiane et déciles inférieur et supérieur

Deux groupes de cations se distinguent en fonction de leurs concentrations dans les diverses eaux urbaines prélevées sur le bassin versant du Marais :

⇒ Sodium, potassium, magnésium et calcium : ces 4 éléments ont des concentrations dans l'eau de pluie et dans les eaux de ruissellement de toitures très faibles. Ces concentrations s'accroissent fortement dans les eaux de ruissellement de cours internes et de chaussées par l'apport de particules érodées par la pluie et lessivage des dépôts atmosphériques secs (apport de calcium essentiellement). Au niveau du réseau d'assainissement, les eaux usées de temps sec possèdent les concentrations les plus élevées, concentrations médianes deux fois plus fortes que par temps de pluie.

⇒ Ammonium : les concentrations d'azote ammoniacal sont du même ordre de grandeur dans les diverses eaux de ruissellement urbaines et sont surtout comparables à l'eau de pluie. Les retombées humides seraient donc, comme pour l'azote N-NO₃⁻, une source non négligeable de cet élément dans les eaux de ruissellement (Ebbert et Wagner, 1987). Les eaux usées de temps sec sont extrêmement concentrées, la teneur médiane de N-NH₄⁺ étant 40 fois supérieure à celle dans l'eau de pluie par exemple. Les rejets domestiques sont reconnus comme étant une source importante d'ammonium en réseau unitaire (Seidl *et al.*, 1998 ; Verbanck, 1990), ce qui est également le cas du site du Marais.

Les concentrations cationiques d'eaux de ruissellement de toitures et de chaussées relevées dans la bibliographie (Tableau IV.16) montrent que les données mesurées sur le site du Marais sont représentatives d'un site urbain. L'azote ammoniacal présente des concentrations nettement plus fortes que sur d'autres sites sans doute en relation avec une contribution atmosphérique significative à Paris.

Tableau IV.16 : Concentrations cationiques dans les eaux de ruissellement urbaines et en collecteur unitaire par temps de pluie (µmole.l⁻¹)

Site	Lieu, type	Na ⁺	N-NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Référence
Toit zinc	France	50	56,0	18	21	105	(médiane) Cette étude
Toit ardoise		87	117,0	23	21	143	
Toit tuiles		43	69,0	26	16	183	
Toitures	–	7	25,9	–	18	50	– Mottier <i>et al.</i> (1995)
Toitures	–	–	0,7	–	–	–	(moyenne) Mottier et Boller (1992)
Chaussées	France	626	106,0	176	84	635	(médiane) Cette étude
Chaussées	Allemagne	130	–	49	43	–	(moyenne) Dannecker <i>et al.</i> (1990)
Chaussées	–	–	1,0	–	–	–	(moyenne) Mottier et Boller (1992)
Chaussées	France	–	0,4	–	–	–	(médiane) Montrejaud-Vignoles <i>et al.</i> (1996)
Chaussées	Angleterre	2 348	–	33	41	800	(médiane) Harrison et Wilson (1985b)
Chaussées	France	–	0,6	–	–	–	(moyenne) Vignoles et Herremans (1992)
Chaussées	–	774	–	95	2 765	14 158	(moyenne) Black (1980)
Chaussées	–	–	1,9	–	144	2 875	(moyenne) Stotz et Krauth (1994)
Collecteur	Unitaire	1 352	540,0	302	292	1 733	(médiane) Cette étude
Collecteur	Séparatif	–	220,0	–	–	–	(moyenne) Saget (1994)
Collecteur	Unitaire	106	13,0	19	–	494	(moyenne) Ng (1987)

Remarques : Mottier *et al.* (1995) : moyenne sur une toiture en tuiles et une en polyester ; Black (1980) => parking ; Stotz et Krauth (1994) => chaussées poreuses (données d'été pour les chlorures et pour l'années pour les autres) ; Saget (1994) : moyenne réalisée sur 4 sites.

Les caractéristiques du site de prélèvement semblent de nouveau être la cause principale (comme pour les métaux traces) de l'hétérogénéité des mesures. En ce qui concerne les effluents de temps de pluie circulant dans le réseau, les valeurs trouvées par Ng (1987) sont nettement inférieures aux mesures faites sur le Marais. Cette différence est probablement encore liée à la caractéristique du

réseau étudié par Ng (1987) drainant les eaux, essentiellement industrielles, d'un bassin versant de petite taille.

IV.4.3 – Ions majeurs : éléments traceurs des eaux urbaines ?

L'intérêt de l'analyse des ions majeurs en complément des métaux traces est bien entendu d'avoir une vision globale de la qualité chimique des eaux urbaines, mais également d'utiliser certains composés comme éléments traceurs d'une source de pollution précise. Les résultats obtenus sur le site expérimental du bassin versant du Marais à Paris permettent de faire quelques suggestions quant à l'utilisation d'éléments ioniques en tant que traceurs. Pour l'ensemble des ions mesurés (excepté les nitrates), les concentrations des eaux prélevées à l'exutoire du bassin versant par temps sec sont élevées par rapport aux eaux de ruissellement. Quand on calcule le rapport des concentrations ioniques des eaux par temps sec et par temps de pluie à l'exutoire, on obtient ainsi des valeurs variant de 2 à 4 pour les Cl^- , P-HPO_4^{2-} , S-SO_4^{2-} , HCO_3^- , Na^+ , N-NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} et Ca^{2+} respectivement, le même rapport pour les N-NO_3^- étant inférieur à 1. Par ailleurs, le rapport des volumes mesurés à l'exutoire par temps de pluie et par temps sec varie d'une pluie à une autre : ce rapport correspond à un facteur de dilution des eaux usées et vaut en moyenne 4 (valeur minimale = 1,4 et valeur maximale = 13). La comparaison des rapports précédents avec ce facteur de dilution permet de faire des hypothèses sur les sources majeures des différents éléments.

Les ions dont le rapport $[\text{X}]_{\text{pluie}}/[\text{X}]_{\text{sec}}$, X étant la concentration, est inférieur au facteur de dilution (cas des chlorures, des sulfates, du sodium, du potassium, du magnésium et du calcium), semblent être apportés de façon importante par les eaux de ruissellement. A l'inverse, pour l'ammonium, les hydrogénocarbonates et particulièrement les phosphates, l'apport par les eaux usées semblent être prépondérant car le rapport des concentrations à l'exutoire paraît être expliqué seulement par le facteur de dilution. Les ions phosphates apparaissent donc être un bon traceur des eaux usées de temps sec en réseau d'assainissement unitaire. Les sources d'ammonium paraissent se trouver essentiellement dans les eaux usées bien qu'ayant un rapport légèrement inférieur au facteur de dilution due aux eaux de ruissellement. Ce cation peut donc également être traceur des rejets domestiques en réseau unitaire, utilisation déjà faite par Seidl *et al.* (1998).

Quant aux nitrates, leurs concentrations par temps de pluie à l'exutoire sont supérieures au temps sec d'un facteur 5. Cet ion semble donc indifférent à la dilution due aux eaux de ruissellement, ces dernières représentant l'apport majeur aux effluents en réseau. Les ions NO_3^- seraient ainsi un

traceur satisfaisant des eaux de ruissellement urbaines, en faisant attention au fait que l'apport atmosphérique semble être significatif pour cet ion.

IV.4.4 - Conclusions

La mesure de la composition ionique des eaux urbaines (eaux de ruissellement et eaux circulant dans le réseau d'assainissement par temps sec et temps de pluie) montre que les concentrations ioniques sont très variables d'un événement pluvieux à un autre. Les retombées atmosphériques par voie sèche et par voie humide sont une source significative de nombreux ions dans les eaux de ruissellement, en particulier pour les composés azotés. La comparaison des effluents prélevés à l'exutoire par temps sec et par temps de pluie montre que les ions phosphates et ammonium seraient des traceurs des eaux usées domestiques, tandis que les nitrates seraient traceurs des eaux de ruissellement.

IV.5 – SPECIATION GEOCHIMIQUE DES METAUX PARTICULAIRES TRANSPORTES PAR TEMPS SEC ET PAR TEMPS DE PLUIE EN MILIEU URBAIN

Dans les eaux urbaines (sauf le cas particuliers des eaux de ruissellement de toitures), les métaux traces (Cd, Cu, Pb et Zn) sont essentiellement sous forme particulaire. La mesure des métaux totaux paraît cependant insuffisante pour estimer leurs impacts sur l'environnement (Salomons et Förstner, 1980). Les propriétés toxicologiques des métaux traces, leur devenir, ainsi que leur mode de transfert et de bio-accumulation dans l'environnement sont gouvernés par les formes chimiques sous lesquelles ils se trouvent (Donard et Astruc, 1997). Les extractions sélectives, rassemblées sous le terme de "spéciation", permettent d'évaluer les associations métal-particules, et d'estimer leurs mobilité et bio-disponibilité (Bourg *et al.*, 1992 ; Brennan, 1991 ; Tessier *et al.*, 1979 ; Lake *et al.*, 1984). Les analyses des formes chimiques des métaux traces par spéciation géochimique sur les eaux urbaines présentent donc un intérêt majeur. Elles permettraient de mieux comprendre les mécanismes chimiques influençant leur transport dans la ville et de prévoir l'impact éventuel des rejets directs au milieu naturel (appelés usuellement Rejets Urbains par Temps de Pluie).

Un travail conséquent a déjà été entrepris dans cet objectif par Flores-Rodriguez (1992), mais sur des échantillons de temps de pluie prélevés sur des sites géographiques différents. Or, les

résultats du paragraphe IV.3 montrent nettement que les caractéristiques du site de prélèvement influencent significativement les analyses et les interprétations des mesures métalliques. Le bassin versant expérimental du Marais présente l'avantage majeur de pouvoir suivre sur un même site de petite taille le trajet de l'eau dans la ville. Les prélèvements sur la majorité des types d'eaux urbaines permettent ainsi d'étudier finement l'évolution de la spéciation géochimique des métaux traces en milieu urbain. A travers cette étude, les métaux traces sont majoritairement associés à la phase particulaire (sauf le cas des eaux de ruissellement de toitures). C'est pourquoi les analyses d'extractions chimiques séquentielles ont été réalisées sur le matériel particulaire (MES) des échantillons de nature différente prélevés d'amont en aval du bassin versant (les eaux de ruissellement de toitures n'ont pas été étudiées du fait d'une quantité de particules trop faible pour effectuer l'analyse de spéciation) selon le protocole de Tessier *et al.* (1979) légèrement modifié (Annexe IV.12). Ces échantillons sont des :

- ⇒ Dépôts de rues : particules présentes sur les trottoirs, les caniveaux et les chaussées prélevées le 24/02/1998 sur la rue Béarn à l'aide de la méthode mise au point par Bris *et al.* (1999) (Cf. Chapitre III).
- ⇒ Eaux de ruissellement de chaussées : particules prélevées au niveau des avaloirs Vieille du Temple et Duval lors de l'événement pluvieux du 06/11/1997.
- ⇒ Dépôts en réseau d'assainissement unitaire : des échantillons ont été collectés dans les trois principaux collecteurs du bassin versant du Marais, à savoir Rivoli (le 10/09/1997), Vieille du Temple (le 10/09/1997 et le 06/01/1998) et Saint-Gilles (le 10/09/1997 et le 13/01/1998). Les extractions ont porté sur deux fractions granulométriques (supérieure et inférieure à 400 μm).
- ⇒ Eaux transitant dans le collecteur par temps sec : prélevées à l'exutoire du bassin versant le 07/11/1997.
- ⇒ Eaux transitant dans le collecteur par temps de pluie : particules échantillonnées lors de la pluie du 06/11/1997.

Les résultats obtenus ont été synthétisés dans un article intitulé "**Mobility of trace metals in urban runoff particulates : street deposits, road runoff, combined sewer deposits and catchment outlet**". Cet article a été accepté pour présentation orale et publication dans les actes de la 8^{ème} **Conférence Internationale "Urban Storm Drainage"** qui se déroulera du 30 Août au 3 Septembre 1999 à Sydney (Australie). Les principales conclusions de ce papier (présenté ci-après) sont les suivantes :

- ⇒ L'impact polluant dû aux activités anthropiques est net au travers des teneurs métalliques extrêmement fortes mesurées dans les différentes particules des eaux

urbaines. En effet, les particules urbaines sont de 4 à 120 fois plus contaminées en Cd, en Cu, en Pb et en Zn que des particules naturelles du bassin de la Seine (Thévenot *et al.*, 1998).

⇒ Lors du transport aqueux des particules dans la ville (d'amont en aval), l'évolution de la mobilité des métaux traces est nette, confirmant ainsi les hypothèses émises par Flores-Rodriguez *et al.* (1994). Le Cd, le Pb et le Zn présentent une fraction labile importante dans les aérosols urbains variant de 30 à 90 % (Lebreton et Thévenot, 1992). La labilité des quatre métaux traces diminue ensuite rapidement dès l'entrée des eaux de ruissellement dans le réseau d'assainissement bien que la fraction acido-soluble soit encore importante surtout pour le zinc (44 %). Cette baisse de labilité s'explique par l'évolution de la nature des particules et de leur âge lors de leur transport par l'eau. Un des facteurs majeurs est la teneur en matière organique (matrice importante dans la formation de complexes métalliques, notamment dans le cas du cuivre) : ces teneurs sont fortes dans les particules prélevées dans le réseau d'assainissement expliquant ainsi la stabilisation des métaux.

⇒ La mobilité des métaux particuliers peut donc être classée telle que $Cu \ll Cd < Pb < Zn < Fe$ et en fonction de l'origine des particules : dépôts en réseau d'assainissement < eaux usées < dépôts urbains (rues) \ll aérosols.

*8th International Conference on Urban Storm Drainage,
31 Août au 3 Septembre 1999, Sydney (Australie), accepté
pour parution dans les actes du colloque*

**MOBILITY EVOLUTION OF PARTICULATE
TRACE METALS IN URBAN RUNOFF :
FROM STREET DEPOSITS AND ROAD
RUNOFF TO COMBINED SEWER DEPOSITS
AND CATCHMENT OUTLET**

Stéphane GARNAUD^{*,**}, Jean-Marie MOUCHEL^{**} and Daniel R.
THÉVENOT^{*}

^{*} *Cereve, Université Paris XII-Val de Marne, Faculté de Sciences et Technologie,
61 Avenue du Général de Gaulle, 94010 Créteil Cedex, France*

^{**} *Cereve, ENPC, Cité Descartes, 6-8 Avenue Blaise Pascal, Champs sur Marne,
77455 Marne la Vallée Cedex 2, France*

ABSTRACT

Geochemical speciation of particulate metals allows a qualitative assessment of metal lability / stability and of their bioavailability. These properties have been found to be strongly related to the type of metal-particle binding as well as to the chemical nature of the binding particles, both being assessed by speciation procedures. This work compares the geochemical distribution of particulate metals (Cd, Cu, Fe, Mn, Pb and Zn) sampled on various locations inside the “Le Marais” experimental urban catchment set-up in the centre of Paris in 1997-98: urban surfaces (footpath, gutter and road), street runoff (gullies), combined sewer deposit and catchment outlet. Speciation was assessed using sequential extraction in 5 steps, following Tessier’s procedure. Although often inhomogeneous, urban samples present significant differences in terms of cadmium, lead and zinc geochemical speciation. Mainly bound to acid soluble particles in street deposits or runoff, these metals are bound to reducible or residual particles when sampled in combined sewer, either during dry or wet weather. On the

contrary copper is, for all samples, almost entirely bound to oxidisable and residual fractions. It demonstrates that, during their transport from atmospheric deposits to sewer outlet, particles react with runoff or waste water and release the most mobile fractions of cadmium, lead and zinc.

KEY WORDS

Metal, speciation, sequential extraction, urban deposits, urban runoff, combined sewer.

INTRODUCTION

Anthropic sources of trace metals, such as cadmium, copper, lead and zinc are numerous in urban catchment. They include car traffic (Pacyna, 1984; Harrison and Johnston, 1985; Lee and Touray, 1997; Vukmirovic *et al.*, 1997), industrial activities (Wadge and Hutton, 1987) and domestic waste incineration works (Wadge and Hutton, 1987; Tymen *et al.* 1990). The assessment of trace metal transport in urban district, from atmosphere to receiving water, is extremely important since metals may accumulate in the receiving aquatic ecosystem and some of them are very toxic. Toxicity of trace metals, as well as their transport patterns and bioaccumulation, are controlled by their physical, i.e. dissolved or particulate, and chemical state (Donard and Astruc, 1997). In urban runoff, metals are essentially sorbed on particles, either suspended solids (SS) or deposits (Harrison and Wilson, 1985). But the determination of total particulate metal is not enough for assessing their environmental impact (Salomons and Förstner, 1980). Thus selective extraction of particulate metals, commonly referred to as speciation schemes, assess the strength of the metal sorption and, consequently, their mobility and bioavailability (Brennan, 1991 ; Tessier *et al.*, 1979 ; Lake *et al.*, 1984). Numerous speciation schemes have been suggested (Tessier *et al.*, 1979 ; Salomons and Förstner, 1980 ; Meguellati, 1992 ; Gupta and Chen, 1975) and discussed both for the lack of selectivity of their reagents (Tipping *et al.* ., 1985 ; Rapin *et al.*, 1986) and for the possible readsorption of released metals (Kheboian and Bauer, 1987 ; Martin *et*

al., 1987). Nevertheless geochemical distribution of trace metals has been studied on numerous types of urban samples, such as deposited aerosols (Lebreton and Thévenot, 1992), runoff (Lara-Cazenave, 1994 ; Flores-Rodrigues *et al.*, 1994), deposits (Fergusson and Ryan, 1984 ; Hamilton *et al.*, 1984 ; Stone and Marsalek, 1996), soil close to highways (Harrison *et al.*, 1981 ; Lee *et al.*, 1997) and waste water treatment plant effluent or sludge (Brennan, 1991 ; Legret *et al.*, 1987 ; Vanni *et al.*, 1997). The speciation scheme proposed by Tessier is the most widely used and appears as practical standard. Previous work indicates a decrease of particulate metal mobility during the transport of solids from atmosphere to waste water (Flores-Rodriguez, 1992). On the contrary to this former study which compared samples issued from different urban catchments, this paper presents speciation results for samples collected in the « Le Marais » experimental catchment, within Paris centre, in 1997-1998. Distribution of particulate Cd, Cu, Pb and Zn was determined in street deposits (pathway, gutter and road), street runoff (gullies), combined sewer deposits and suspended solids collected at catchment outlet, both during dry and wet weather periods. They have been compared with previous results obtained, inside greater Paris, on dry atmospheric deposits and suspended solids collected in river Seine. Such comparison indicates clearly an evolution of metal mobility during the transport of particles from atmosphere to receiving water.

METHODS

The characteristics of the « Le Marais » experimental urban catchment (42 ha, 78% impervious, combined sewer), at Paris centre (Fig. 1) have been previously described (Gromaire-Mertz *et al.*, 1996).

Sampling sites and conditions

Deposits have been sampled on February 24, 1998, in Béarn street (Fig.1), on pathway, gutter and road surfaces, using a domestic « floor and carpet » wet vacuum cleaner (Kärcher 555c) equipped

with a water jet, which outlet is 1 cm apart from the vacuum inlet. In order to improve the collection efficiency of this instrument, the surface was initially hand brushed after wetting (Bris *et al.*, 1999).

25 l samples have been collected in Vieille du Temple and Ferdinand Duval gullies (Fig. 1) during 3 following rain events occurring on November 7, 1997 (previous dry weather : 1.8 d; total rain duration : 8 h; maximum rain intensity : 7.1 mm.h^{-1})

Combined sewer deposits have been collected in Vieille du Temple and Saint Gilles pipes on September 10, 1997 and January 6 and 13, 1998 using a sediment shovel.

At the urban catchment outlet (Fig. 1), 30 l waste water samples have been collected both during dry (November 7, 1997, from 10 a.m. to 1 p.m.) and wet weather periods (November 6, 1997).

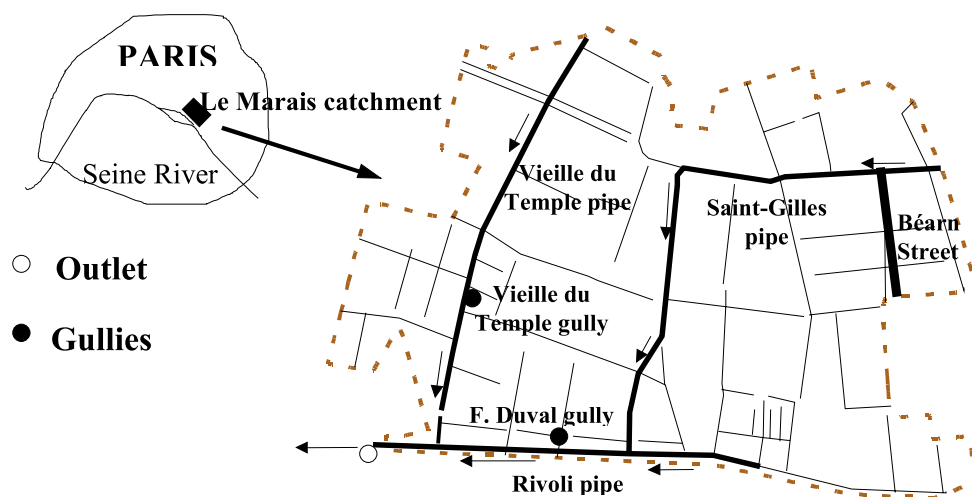


Figure 1. Sampling sites within the « Le Marais » experimental urban catchment

Particulate metal determination

Each sample, except sewer deposit, was entirely centrifuged in a single pot (30 min, 4 000 rpm, 4°C) for SS separation and the residue was manually homogenised using a porcelain spoon. Sewer deposits were wet sieved, at 400 μm , and the fine particles further centrifuged for collection. The sieve refuse was also analysed and is further called

gross deposits, after manual removal of debris and particles larger than 10 mm, which were discarded.

Total particulate metals were determined after digestion of 0.5-1 g dried samples using concentrated fluorhydric and perchloric acids (10 : 2 v/v) at 110° C, evaporated till dryness and further dissolved into 1 M nitric acid.

Sequential extraction followed a slightly modified Tessier scheme (Tessier *et al.*, 1979), magnesium chloride was replaced by 1 M ammonium acetate (Flores-Rodriguez, 1992). Duplicates of 2-4 g particulate samples (fresh weight) were, immediately after their isolation by centrifugation, sequentially extracted in polyethylene tubes. After each reaction step, these tubes were centrifuged at 4°C and 4000 rpm during 15 min. Supernatant was transferred into a polyethylene bottle. Residue was rinsed with 10 ml ultra-pure water (Milli-Q 185 plus Millipore) and further centrifuged under the same conditions. Supernatant of such rinsing step was added to the former supernatant and further determined for metals by flame or electrothermic furnace Atomic Absorption Spectrophotometer (AAS).

Table 1. Sequential extraction conditions

Fraction	Reagents	Operating conditions
Exchangeable	20 ml 1 M CH ₃ CO ₂ NH ₄ pH 7.0	2 h stirring at room temperature
Acid-soluble	20 ml 1M CH ₃ CO ₂ H / CH ₃ CO ₂ Na pH 5.0	2 h stirring at room temperature
Reducible	20 ml 0.04 M NH ₂ OH,HCl into 25 % CH ₃ CO ₂ H pH 2.0 + 10 ml 3.5M CH ₃ CO ₂ NH ₄	5 h stirring at 86° C 1 h stirring at room temperature
Oxidizable	10 ml 30 % H ₂ O ₂ and 10 ml 0.02 M HNO ₃ + 6 ml 30 % H ₂ O ₂ + 20 ml 1 M CH ₃ CO ₂ NH ₄ in 6 % HNO ₃	3 h stirring at 96° C 2 h stirring at 96° C 1 h stirring at room temperature
Residual	10 ml conc. HF and 2 ml conc. HClO ₄ + 2 ml conc. HClO ₄ + 30 ml 1 M HNO ₃	5 min at 110° C 110° C till dryness resuspension of residue

RESULTS AND DISCUSSION

Validation

Acid digestion protocol for urban deposit and runoff particles has been validated using NIST 1648 certified sample (urban particulate matter, NIST Gaithersburg, USA). Metal concentrations were found to be slightly lower than certified values, mean differences reaching 4,16, 11 and 9 % for Cd, Cu, Pb and Zn respectively.

Since all urban particles (Fergusson and Ryan, 1984) including those sampled in this urban catchment (Bris *et al.*, 1999; Garnaud *et al.*, 1999) are highly heterogeneous, all metal determinations and sequential extractions have been duplicated. The median value of duplicate dispersion of total particulate metal was found to reach 20, 40, 35 and 21 % for Cd, Cu, Pb and Zn, respectively (n = 52 and 23 for Cd).

As no certified sample is currently available for speciation schemes (Quevauviller *et al.*, 1994; Lee *et al.*; 1997), we attempted to validate the sequential extraction procedure by the comparing metal amounts, as determined by direct acid digestion, and as the sum of the 5 successive extracts (Lee *et al.*, 1997). Such comparison generally indicate differences below 60 % (Ma and Rao, 1997; Tack *et al.*, 1996; Lebreton and Thévenot, 1992; Brennan, 1991; Gouws and Coetzee, 1997). The median value of the difference between the sum of 5 fractions and the total metal amount reach, for the 23 duplicates collected, 97, 115, 140 and 110% for Cd, Cu, Pb and Zn, respectively. Such large difference is likely due to the high heterogeneity of urban particles. Indeed, it was extremely difficult to separate the samples in apparently homogeneous fractions because of numerous fibres which kept the bulk particles as strongly bound pellets. The mean duplicate dispersion of the sum of the 5 fractions of sequential extractions (measured on larger samples masses) only reached 8, 12, 7 and 6% for Cd, Cu, Pb and Zn, respectively (n = 23). When taking into account each specific extraction fraction, the mean dispersion value reach 30-50, 10-25, 10-40, 10-20 and 10-30% for Cd, Cu, Pb and Zn within

exchangeable, acid-soluble, reducible, oxidizable and residual fractions, respectively. The lowest dispersion between speciation duplicates was found for Fe and Mn, 9-20 and 5-15%, respectively.

Particulate metal concentrations

Metal concentrations in the collected particles (Table 2) are similar to those reviewed by Ellis and Revitt (1982) and not much different from those determined in Paris district combined sewer overflows (CSO) (Estèbe, 1996). Cd, Pb and Zn have two times lower concentrations in gross sewer deposits ($> 400 \mu\text{m}$) compared to fine sewer deposits, despite very similar Fe and Mn concentrations. Cu concentrations are more than four times lower in gross sewer deposits which might be related to a lower organic matter content in the coarser fractions. SS collected at the catchment outlet during storm periods present very high Cd and Zn levels compared to all other samples, which are expected to be representative of the potential sources of particulate material during rain events. Such high contamination is not a sampling artefact since Cd and Zn levels within SS collected at catchment outlet, during 22 storm events, were in the 3-14 and 3,900 – 12,100 mg kg^{-1} d.w., respectively. Comparison of these particulate Cd, Cu, Pb and Zn concentrations within urban deposit and runoff samples and within uncontaminated Seine catchment SS (Thévenot *et al.*, 1998) demonstrate the very heavy impact of urban activity on particle contamination (Table 2.). Sewer deposits present extremely high Fe amount, almost at the same level within fine and gross fractions. Thus, together with organic matter assessed by volatile suspended solids (VSS) which median value reach 200 g.kg^{-1} d.w., combined sewer deposits contain mainly iron oxides (ca. 500 g.kg^{-1} d.w.). Such high levels are probably related to the corrosion, within the sewer system, of cast steel pipes which deliver drinking water.

Table 2. Particulate metal concentrations in urban deposit and runoff samples (median values in mg.kg⁻¹ d.w. or g.kg⁻¹ d.w. for Fe) : each sample was duplicated, both for total metal determination and for geochemical speciation.

Site	Number of samples	Cd	Cu	Fe	Mn	Pb	Zn
<i>Street dusts (road, gutter and footpath deposits)</i>	3	3.6	272	60	437	141	752
<i>Street runoff (2 gullies)</i>	2	3.6	214	25	469	908	1 500
<i>Fine sewer deposit (3 pipes)</i>	7	3.9	815	334	163	1 875	4 050
<i>Gross sewer deposit (3 pipes)</i>	7	1.5	182	312	178	912	2 880
<i>Catchment outlet (dry weather)</i>	1	2.5	224	12	220	503	1 500
<i>Catchment outlet (wet weather)</i>	1	14.2	302	24	242	1 290	9 250
<i>Clichy CSO's¹ (1992 – 1993)</i>	8	5.2	615	23		658	6 500
<i>La Briche CSO's¹ (1992 – 1993)</i>	3	7.3	501	15		543	2 590
<i>Seine catchment uncontaminated SS²</i>		0.35	15	18	400	25	80

¹ Estèbe (1996) ; ² Thévenot *et al.* (1998).

Sequential extractions

In order to assess the evolution of metal mobility during the transport of urban particles from the atmosphere to the receiving aquatic ecosystems, results of sequential extraction are presented for 7 set of samples, using mean values of metal distribution (Fig. 2) :

1. Aerosols collected on Paris circular highway : Porte d'Asnières, 1989 (Lebreton and Thévenot, 1992),
2. Urban deposits : average of Béarn street (road, gutter and footpath) and Vieille du Temple and Duval gully samples,
3. Roadside soil (Lee and Touray, 1998),
4. Combined sewer deposits (average of samples collected at Saint-Gilles, Vieille du Temple and Rivoli pipes, both for gross and fine particles),
5. Dry weather waste water SS at catchment outlet,
6. Wet weather waste water SS at catchment outlet,

7. Seine river SS collected with settling traps placed in Paris district : Alfortville, Suresnes and Chatou, in 1995 (average of 3 sites, n = 6) (Taconet, 1996)

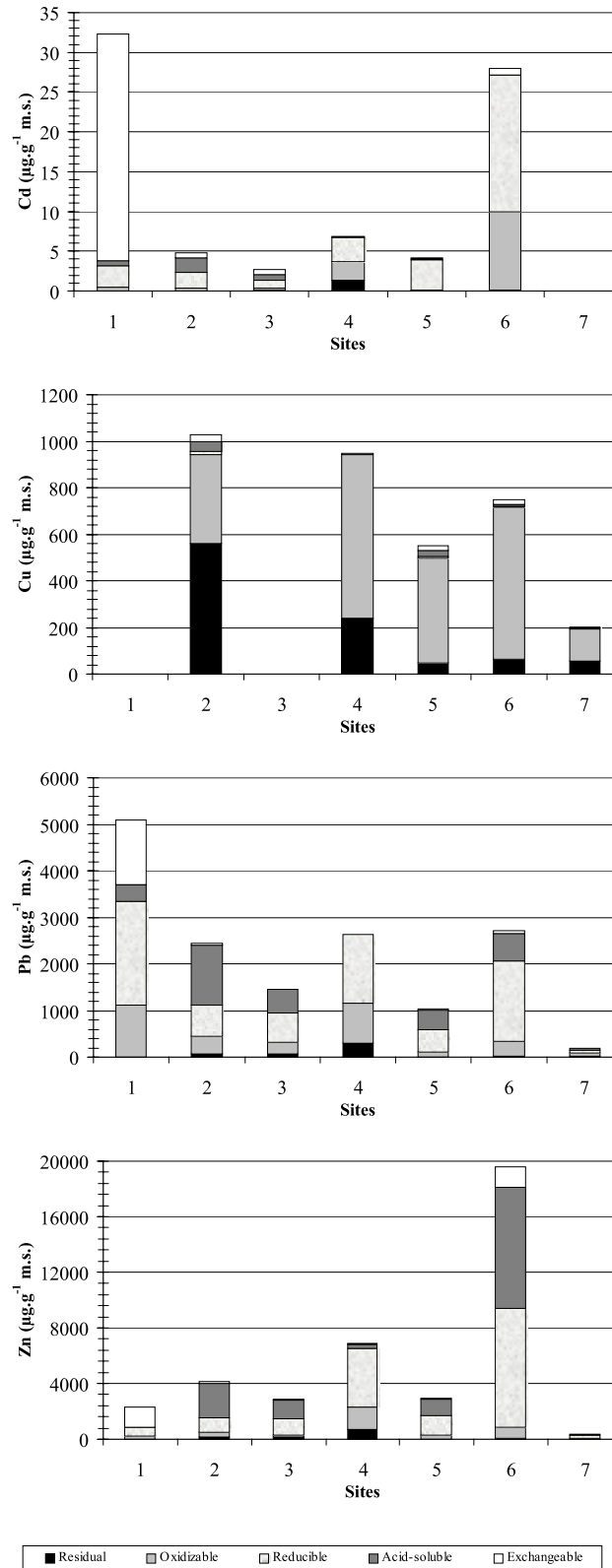


Figure 2. Distribution of particulate Cd, Cu, Pb and Zn in urban catchment (see text for significance of sample reference)

Urban aerosols present very labile particulate metals, Cd being for example almost entirely within the exchangeable fraction (88 %). Within urban deposits or runoff SS half of Pb and Zn is contained within the acid-soluble fraction and half of Cd is contained within both exchangeable and acid-soluble fractions. The sum of these 2 fractions is usually considered as bioavailable (Ma and Rao, 1997), since they may be easily released into water by salt or weak acid effect (Welté *et al.*, 1983). Dry or wet weather waste water SS present Cd, Pb and Zn mostly present in reducible or oxidisable extracts. Together with sewer deposits, River Seine SS, sampled within Paris district, present Cd, Pb and Zn distributed within reducible, oxidizable and residual fractions. Cu distribution does not vary considerably during particle transport : from urban deposit and runoff to River Seine SS, it is almost entirely within oxidizable and residual fractions. Such behaviour has been often observed (Lake *et al.*, 1984 ; Harisson *et al.*, 1981 ; Stone and Marsalek, 1996) and considered as related to the strong chelation of Cu by organic matter. Finally, Fe, which is the most important particulate metal, is mostly residual in all urban deposit samples (60-80% within sewer deposits), its reducible fraction reaching only 10-30%.

CONCLUSION

Particulate samples, collected within the « Le Marais » experimental urban catchment, present large heterogeneity, as assessed both by total metal and by speciation distribution dispersion of duplicates. Nevertheless comparison of metal distribution during the particle transport, from atmosphere to receiving water body, clearly demonstrates the metal mobility evolution. Extremely labile, i.e. hydrosoluble or exchangeable, within dry atmospheric deposits (Lebreton and Thévenot, 1992), Cd, Pb and Zn become bioavailable within street deposits and runoff, and stable within sewer or river SS. Such evolution may be related to the leaching out of the most mobile metal fractions, when particles are in contact with water flow. It

should also be noted that particulate organic matter level varies considerably during particle transport. Whereas the median volatile suspended solid (VSS) ratio reaches 20 % within dry atmospheric deposits, it increases respectively to 19, 54 and 68 % for street deposit and runoff, and waste water SS during storm event (Gromaire-Mertz, 1998).

In conclusion particulate metal mobility may be classified as



and as

sewer deposit < waste water < urban deposits \ll aerosols.

Such results, suggested by Flores-Rodrigues *et al.* (1994) by comparing urban samples originating from various catchment, are now demonstrated on a single catchment, within Paris district. They present a large importance for the development of urban runoff control, since depending upon the location of such works (roofs, open or closed storage areas), sludge collected or deposited within these works may present quite different metal mobility and thus should be treated differently.

ACKNOWLEDGEMENTS

Authors acknowledge the support of PIREN-Seine (CNRS GDR 1067) and « Le Marais » experimental urban catchment programmes, as well as Cyrille Moret for contribution.

REFERENCES

Brennan B. (1991). Chemical partitioning and remobilization of heavy metals from sewage sludge dumped in Dublin bay. *Wat. Res.*, **25** (10), 1193 - 1198.

Bris F.-J., Garnaud S., Apperry N., Gonzalez A., Mouchel J.-M., Chebbo G. and Thévenot D.R. (1999). A street deposit sampling method for metal and hydrocarbon contamination assessment. *Sci. Tot. Environ.*, in press.

Donard O.F.X. and Astruc M. (1997). Spéciation des métaux et métalloïdes : mythe ou réalité ?. *Analisis Mag.*, **25** (2), 14-17.

Ellis J. B. and Revitt M. (1982). Incidence of heavy metals street surface sediments : solubility and grain size studies. *Wat., Air, Soil Poll.*, **17**, 87 - 100.

Estèbe A. (1996). *Impact de l'agglomération parisienne et de ses rejets de temps de pluie sur les concentrations en métaux des matières en suspension et des sédiments en Seine en période estivale*. PhD Thesis, Paris XII – Val de Marne University, France, 244 pp.

Fergusson J.E. and Ryan D.E. (1984). The elemental composition of street dust from large and small urban areas related to city type, source and particle size. *Sci. Tot. Environ.*, **34**, 101-116.

Flores-Rodriguez J. (1992). *Les métaux toxiques dans les eaux pluviales en milieu urbain: caractéristiques physico-chimiques*. PhD Thesis, Paris XII - Val de Marne University, France, 229 pp.

Flores-Rodriguez J., Bussy A.-L. and Thévenot D.R. (1994). Toxic metals in urban runoff: physico-chemical mobility assessment using speciation schemes. *Wat. Sci. Tech.*, **29** (1-2), 83-93.

Garnaud S., Mouchel J.-M., Chebbo G. and Thévenot D.R. (1999). Heavy metal concentrations in dry and wet atmospheric deposits in Paris district: comparison with urban runoff. *Sci. Tot. Environ.*, in press.

Gouws K. and Coetzee P.P. (1997). Determination and partitioning of heavy metals in sediments of the Vaal Dam System by sequential extraction, *Water SA*, **23** (3), 217-226.

Gromaire-Mertz M.-C., Chebbo G. and Saad M. (1996). Origins and characteristics of urban wet weather pollution in combined sewer systems

: the experimental urban catchment "Le Marais" in Paris. *Wat. Sci. Technol.*, **37** (1), 35-43.

Gromaire-Mertz M.-C. (1998). *La pollution des eaux pluviales urbaines en réseau d'assainissement unitaire: origines et caractéristiques*. PhD Thesis, ENPC, pp. 507 + annexes.

Gupta S.K. and Chen K.Y. (1975). Partitioning of trace metals in selective chemical fractions of nearshore sediments. *Environ. Lett.*, **10**, 129-158.

Hamilton R.S., Revitt D.M. and Warren R.S. (1984). Levels and physico-chemical associations of Cd, Cu, Pb and Zn in road sediments. *Sci. Tot. Environ.*, **33**, 59-74.

Harrison R.M., Laxen D.P.H. and Wilson S.J. (1981). Chemical associations of lead, cadmium, copper and zinc in street dusts and roadside soils. *Environ. Sci. Technol.*, **15** (11), 1378-1383.

Harrison R.M. and Johnston W.R. (1985). Deposition fluxes of lead, cadmium, copper and polynuclear aromatic hydrocarbons (PAH) on the verges of a major highway. *Sci. Tot. Environ.*, **46**, 121 - 135.

Kheboian C. and Bauer C.F. (1987). Accuracy of selective extraction procedures for metal speciation in model aquatic sediment. *Anal. Chem.*, **59**, 1417-1423.

Lake D.L., Kirk P.W.W. and Lester J.N. (1984). Fractionation, characterization and speciation of heavy metals in sewage sludge and sludge-amended soils : a review. *J. Environ. Qual.*, **13**, 175-183.

Lara-Cazenave M.-B. (1994). *Spéciation des métaux lourds (cadmium, cuivre, plomb et zinc) dans les eaux de ruissellement*. PhD Thesis, Pau and Pays de l'Adour University, France, 138 pp.

Lebreton L. and Thévenot D.R. (1992). Metal pollution release by road aerosols. *Environ. Tech.*, **13**, 35-44.

Lee P.-K. and Touray J.-C. (1997). Mise en solution de métaux lourds (Zn, Cd, Pb) par lessivage de sols et de sédiments pollués en domaine autoroutier : approche expérimentale. *Hydrogéol.*, (1), 3-11.

Lee P.-K. and Touray J.-C. (1998). Characteristics of a polluted artificial soil located along a motorway and effects of acidification on the leaching behavior of heavy metals (Pb, Zn, Cd). *Wat. Res.*, **32** (11), 3425-3435.

Legret M., Divet L. and Marchandise P. (1987). Mobilité et extraction des métaux lourds associés aux boues de stations d'épuration. *Wat. Res.*, **21** (5), 541-547.

Ma L.Q. and Rao G.N. (1997). Chemical fractionation of cadmium, copper, nickel and zinc in contaminated soils. *J. Environ. Qual.*, **26** (1), 259-264.

Martin J.M., Nirel P. and Thomas A.J. (1987). Sequential extraction techniques : promises and problems. *Marine Chemistry*, **22**, 313-341.

Meguellati N. (1982). *Mise au point d'un schéma d'extractions sélectives des polluants métalliques associés aux diverses phases constitutives des sédiments*. PhD Thesis, Pau and Pays de l'Adour University France, 109 pp.

Pacyna J.M. (1984). Estimation of the atmospheric emissions of trace elements from anthropogenic sources in Europe. *Atm. Environ.*, **18** (1), 41-50.

Quevauviller P., Rauret G., Muntau H., Ure A.M., Rubio R., Lopez-Sanchez J.F., Fiedler H.D. and Griepink B. (1994). Evaluation of a sequential extraction procedure for the determination of extractable trace metals content in sediments. *Fresenius J. Anal. Chem.*, **349**, 808-814.

Rapin F., Tessier A., Campbell P.G.C. and Carignan R. (1986). Potentiel artifacts in the determination of metal partitioning in sediment by a sequential extraction procedure. *Environ. Sci. Technol.*, **20**, 836-840.

Salomons W. and Förstner U. (1980). Trace metal analysis on polluted sediments, Part 2 : evaluation of environmental impact. *Environ. Technol. Lett.*, **1**, 506-517.

Stone M. and Marsalek J. (1996). Trace metal composition and speciation in street sediment : Sault Ste Marie, Canada. *Wat., Air, Soil Poll.*, **87**, 149-169.

Tack F.M.G., Vossius H.A.H. and Verloo M.G. (1996). A comparison between sediment metal fractions, obtained from sequential extraction and estimated from single extractions. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, **63**, 61-66.

Taconet J. (1996) *Métaux fixés sur les matières en suspension dans le bassin de la Seine : évolution des teneurs et des mobilités*, MSc thesis, Environmental Science and Technology, Paris XII - Val de Marne University, pp 73.

Tessier A., Campbell P.G.C. and Bisson M. (1979). Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.*, **51** (7), 844-851.

Thévenot D.R., Meybeck M., Chesterikoff A. and Chevreuil M. (1998). Chap. 9. Métaux : sources multiples et accumulation, in *La Seine en son bassin : fonctionnement écologique d'un système fluvial anthropisé*, Meybeck M. ed., Elsevier, Paris, pp. 391-437.

Tipping E., Hetherington N.B. and Hilton J. (1985). Artifacts in the use of selective chemical extraction to determine distributions of metals between oxides of manganese and iron. *Anal. Chem.*, **57**, 1944-1946.

Tymen G., Foll A., Henaff P. and Laizne J.P. (1990). Impact sur l'environnement d'une usine de traitement de résidus urbains : cas de l'UIOM de Brest. *Poll. Atm.*, **Avril – Juin**, 153 - 166.

Vanni A., Gennaro M.C., Cignetti A., Petronio B.M., Petruzzelli G. and Liberatori A. (1997). Heavy metal speciation in anaerobic municipal

sludge : comparaison between single and sequential extraction. *J. Environ. Sci. Health*, **A32** (5), 1467-1489.

Vukmirovic Z., Marendic-Miljkovic J., Rajsic S., Tasic M. and Novakovic V. (1997). Resuspension of trace metals in Belgrade under conditions of drastically reduced emission levels. *Wat., Air, and Soil Poll.*, **93**, 137-156.

Wadge A. and Hutton M. (1987). Cadmium and lead concentrations in suspended particulate matter emitted from a U.K. refuse incinerator. *Sci. Tot. Environ.*, **67**, 91-95.

Welté B., Bles N. and Montiel A. (1983). Etudes des différentes méthodes de spéciation des métaux lourds dans les sédiments, I. Etude bibliographique. *Environ. Technol. Lett.*, **4**, 79-88.

IV.5 – CONCLUSIONS : TRANSPORT DES MÉTAUX TRACES EN BASSIN VERSANT URBAIN

Les résultats obtenus dans les chapitres II, III et IV ont permis d'analyser la pollution métallique contenue dans l'ensemble des eaux urbaines et des particules entrant et circulant dans le réseau d'assainissement par temps sec et par temps de pluie. En effet, la mesure des concentrations et des teneurs métalliques au niveau des retombées atmosphériques (pluie et particules sédimentant par temps sec), au niveau des eaux de lavage de la voirie, au niveau de trois types d'eaux de ruissellement (toitures, cours internes et chaussées), et au niveau de l'exutoire par temps sec et par temps de pluie, a permis de caractériser et de mieux comprendre le transport des métaux traces dans un centre ville dense. Les principales conclusions issues du suivi de différents paramètres entre les entrées et la sortie du bassin versant du Marais à Paris sont brièvement résumées ci-après.

① Evolution des concentrations et des teneurs métalliques

Les eaux de ruissellement de toitures présentent des concentrations métalliques nettement plus élevées que dans l'eau de pluie, surtout dans le cas du plomb et du zinc ; ces eaux sont celles dans lesquelles ces métaux sont le plus concentrés (Figure IV.16 et Figure IV.17). En effet, le rapport des concentrations dans les eaux de ruissellement de toitures et dans l'eau de pluie sont de 7, 13, 40 et 154 (sur les valeurs médianes) pour le Cd, le Cu, le Pb et le Zn respectivement. Lors de son transport sur les toitures, l'eau de pluie se charge en métaux par dissolution et érosion du matériel de la toiture (toit + gouttière) et par la dissolution des particules précipitées par temps sec (d'après les résultats des teneurs métalliques). Ce rapport de concentration ($[Métal]_{\text{Eaux de Ruissellement}} / [Métal]_{\text{Pluie}}$) est plus faible pour les deux autres types de surface urbaines (cours internes et chaussées) démontrant l'apport métallique des constituants de la toiture. Cette dissolution est liée au caractère acide de l'eau de pluie à Paris. Cependant, les prélèvements d'échantillons moyens sur l'ensemble de l'événement pluvieux n'ont pas permis d'évaluer finement les processus physico-chimiques qui intervenaient au fur et à mesure du ruissellement. En effet, il y a une neutralisation des eaux lors du ruissellement de la pluie sur les toitures ($\Delta pH = 1,9$ unités). Cette variation de pH entraîne certainement des modifications chimiques (ré-adsorption des métaux sur les particules ou sur la surface du toit) qui auraient pu ainsi être comprises. Ceci est important d'un point de vue toxicologique et d'un point de vue de gestion des eaux pluviales, car de sérieuses craintes pourraient être émises sur l'impact des eaux de premier ruissellement si celles-ci étaient rejetées directement dans le milieu naturel sans passage par le réseau d'assainissement unitaire. A l'exutoire du bassin versant, les concentrations métalliques totales sont de 2 à 24 fois supérieures par temps de pluie par rapport au temps sec. Ceci montre l'impact des eaux

de ruissellement sur les concentrations métalliques mesurées en réseau d'assainissement unitaire malgré l'effet de dilution qu'elles provoquent.

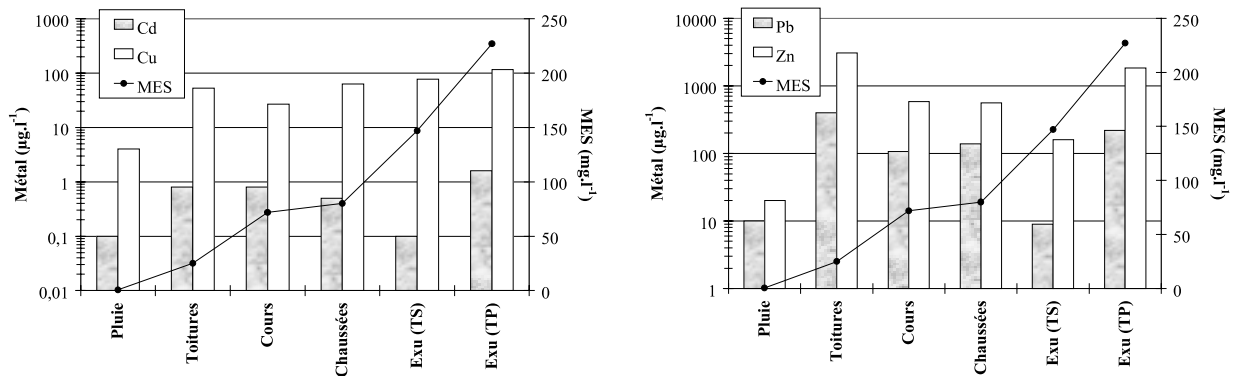


Figure IV.16 : Evolution des médianes des concentrations totales en MES ($mg.l^{-1}$) et des concentrations de Cd, de Cu, de Pb et de Zn de l'amont à l'aval du bassin versant urbain expérimental du Marais à Paris (échelle logarithmique, $\mu g.l^{-1}$)

De plus, en s'intéressant aux teneurs métalliques des particules véhiculées sur le bassin versant du Marais, on remarque que ces dernières sont sensiblement homogènes à la surface du bassin (retombées atmosphériques sèches (RS) et surfaces urbaines). Par contre, à l'exutoire du bassin versant, les particules sont plus riches en métaux traces par temps de pluie que par temps sec (sauf dans le cas du cuivre), mais restent inférieures aux teneurs dans les eaux de ruissellement de toitures et souvent de chaussées (Pb et Zn) bien que l'abondance de matériel particulaire augmente d'amont en aval. La nature des particules semble donc évoluer lors de leur transport dans le réseau d'assainissement.

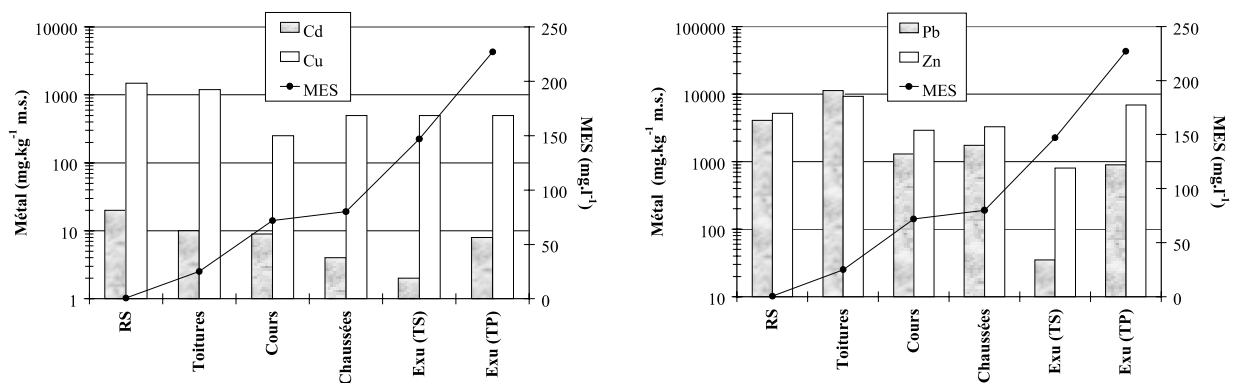


Figure IV.17 : Evolution des médianes des teneurs de Cd, de Cu, de Pb et de Zn de l'amont à l'aval du bassin versant urbain expérimental du Marais à Paris (échelle logarithmique, $mg.kg^{-1} m.s.$)

Tant au niveau des concentrations totales qu'au niveau des teneurs particulières des métaux traces, les différences entre les entrées et la sortie du bassin versant suggèrent l'existence de

phénomènes se déroulant dans le réseau d'assainissement unitaire lors du transport des eaux pluviales.

② Evolution de la distribution des métaux traces entre les fractions dissoute et particulaire

Par temps de pluie, la forme particulaire des métaux traces devient de plus en plus prédominante au fur et à mesure que les eaux transitent vers l'exutoire du bassin versant (Figure IV.18). Les 4 métaux traces étudiés se distinguent par une évolution différente. En effet, le Cd et le Cu sont majoritairement sous forme dissoute dans l'eau de pluie et les eaux de ruissellement de toitures, pour ensuite s'adsorber sur les particules. Le plomb est seulement sous une forme dissoute majeure dans l'eau de pluie. Quant au zinc, il ne devient sous forme particulaire que lors de l'entrée des eaux de ruissellement dans le réseau d'assainissement.

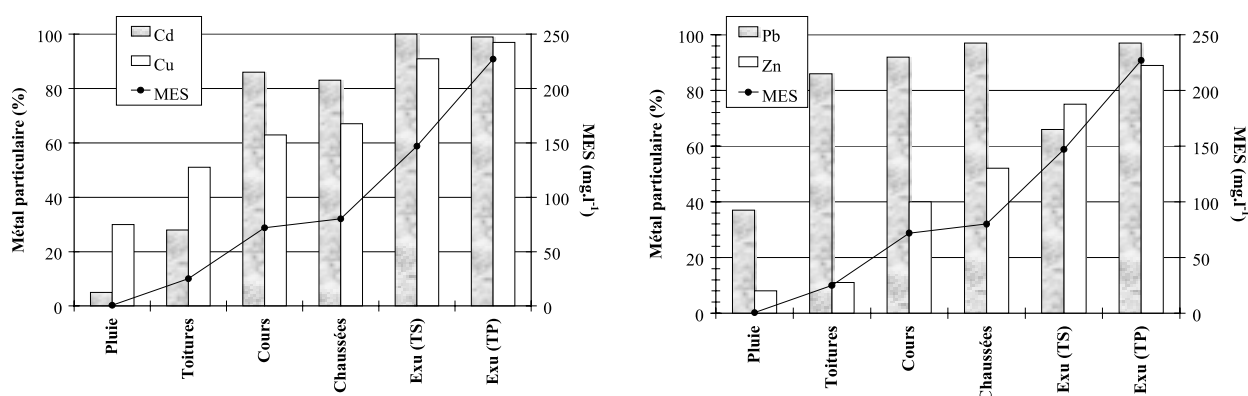


Figure IV.18 : Evolution de la médiane de la concentration en MES ($mg.l^{-1}$) et du pourcentage de Cd, de Cu, de Pb et de Zn sous forme particulaire de l'amont à l'aval du bassin versant urbain expérimental du Marais à Paris (%)

Ces différents comportements sont liés à trois facteurs principaux qui sont : la concentration de l'élément métallique, le pH de l'eau considérée et la teneur en MES. Les 4 métaux traces sont à 90 % sous forme particulaire à l'exutoire du bassin versant par temps de pluie, soit du fait de l'adsorption des métaux dissous lors de leur transport dans le réseau d'assainissement, soit du fait de l'apport de particules de la part des dépôts formés en réseau.

③ Evolution de la mobilité géochimique des métaux traces

Le suivi de l'évolution géochimique des métaux particuliers entre les entrées (avaloirs) et la sortie du bassin versant a permis de montrer la stabilisation de ces derniers lors de leur transport dans la ville, les métaux étant les moins labiles dans les dépôts (Figure IV.19).

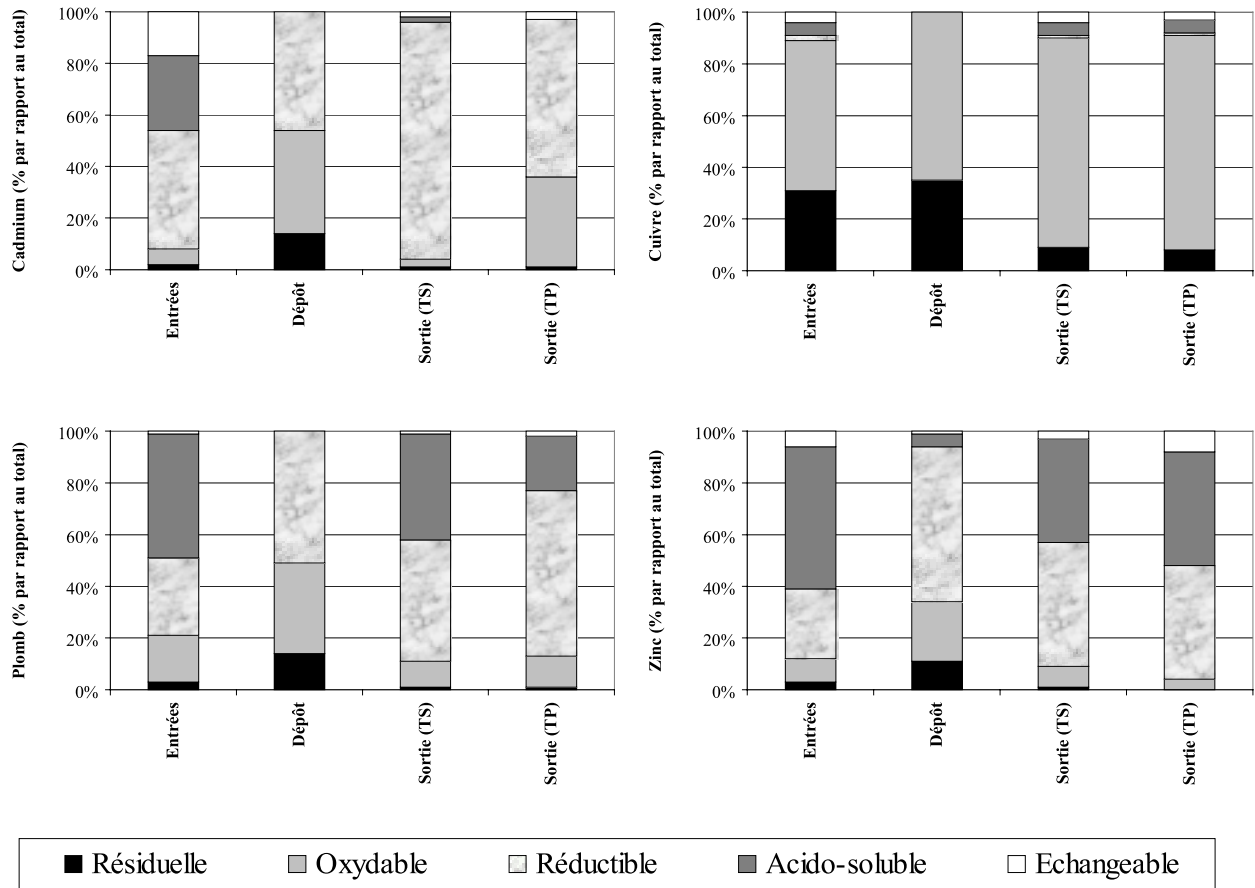


Figure IV.19 : Evolution de la distribution géochimique des métaux particuliers des entrées à la sortie du bassin versant urbain du Marais à Paris (valeurs moyennes)

Comme pour la répartition entre les phases dissoute et particulaire, les 4 éléments métalliques présentent des distributions chimiques différentes. Le cuivre particulaire (qui présente toujours un comportement marginal) est lors de tout son trajet lié majoritairement aux fractions stables (réductible + oxydable et résiduelle). Le cadmium est ensuite le métal dont la labilité est presque nulle à l'exutoire alors qu'une fraction significative reste bio-disponible (échangeable et acido-soluble) dans les particules des eaux de ruissellement (environ 50 %). Le plomb et le zinc ont des profils semblables. Bien que la fraction stable augmente d'amont en aval, les formes labiles ne sont pas négligeables (de 23 à 52 % du métal total). Cette tendance à l'augmentation des formes métalliques stables lors du transport des particules et des eaux de ruissellement dans la ville est lié à l'augmentation de la teneur en matière organique des particules, mais aussi à leur origine.

④ Le réseau d'assainissement : un réacteur physico-chimique ?

A travers les résultats résumés dans les trois points précédents, les caractéristiques chimiques et l'abondance des métaux traces lors de leur transport diffèrent entre les entrées et la sortie du réseau d'assainissement par temps de pluie. De telles modifications au niveau d'autres paramètres (matière

organique et vitesse de sédimentation des particules) ont également été mis en évidence (Gromaire-Mertz, 1998). Des processus complexes, certainement liés aux conditions hydrauliques régnant dans le réseau par temps de pluie (mais également par temps sec) influencent leur comportement. Afin de mieux comprendre les réactions se déroulant dans le réseau et sa participation à la pollution par temps de pluie, des approfondissements ont été entrepris et feront l'objet du chapitre suivant :

⇒ Premièrement, le calcul de bilans entrée-sortie permettront, à l'échelle de l'événement pluvieux et du bassin versant, d'estimer les contributions des différentes sources à la pollution métallique globale, et d'estimer ainsi par différence la contribution relative au réseau d'assainissement.

⇒ Deuxièmement, la caractérisation métallique des différents dépôts présents dans le réseau d'assainissement unitaire du Marais a été entreprise. Par ailleurs, des érosions simulées du dépôt ont été effectuées pour déterminer la masse polluante susceptible d'être remobilisée par temps de pluie. Cette information est nécessaire pour comprendre et quantifier expérimentalement la contribution des stocks présents dans le réseau.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE IV

AFEE. (1978). Micropolluants minéraux dans les eaux superficielles continentales, le zinc, le cadmium, **Rapport n°4**.

Astruc A., Astruc M., Beguin S. et Mericam P. (1979). Qualité chimique des eaux de ruissellement d'une ville moyenne, **T.S.M. L'Eau**, 2, 79 - 85.

Artières O. (1987). Les dépôts en réseau d'assainissement unitaire : origine, caractéristiques, pollution, transport, **Thèse de Doctorat**, Université Louis Pasteur de Strasbourg, 209 p.

Autuguelle C. (1994). Etude des métaux lourds transportés par les eaux de ruissellement - Synthèse bibliographique, **Hydroscopie**, 49 p.

Autuguelle C., Rosin C., Morlot M. et Hartemann P. (1996). Etude des métaux lourds dans les eaux de ruissellement en milieu urbain, **T.S.M. L'Eau**, 11, 41 - 51.

Baladès J.D., Cathelain M., Marchandise P., Peybernard J. et Pilloy J.C. (1985). Pollution chronique des eaux de ruissellement d'autoroutes interurbaines, **Bull. liaison labo P. et Ch.**, 140, 93 - 100.

Black P.E. (1980). Water quality patterns during a storm on a mall parking lot, **Water Resources Bulletin**, 16 (4), 615 - 620.

Bourg A., Thévenot D.R., Routier B. et Mouchel J.M. (1992). Caractérisation de la mobilité des métaux lourds dans les sédiments (rivières, milieux côtiers et particules solides de réseaux pluviaux urbains), **Recherches Etudes Environnement Développement**, Octobre, 27 - 33.

Brennan B. (1991). Chemical partitioning and remobilization of heavy metals from sewage sludge dumped in Dublin bay, **Water Research**, 25 (10), 1193 - 1198.

Bris F.-J., Garnaud S., Apperry N., Gonzalez A., Mouchel J.-M., Chebbo G. et Thévenot D.R. (1999). A street deposit sampling method for metal and hydrocarbon contamination assessment, **The Science of the Total Environment**, accepté pour publication.

Butler D., Friedler E. et Gatt K. (1995). Characterising the quantity and quality of domestic wastewater inflows, **Water Science and Technology**, 31 (7), 13 - 24.

Constant A. (1995). Evaluation de la pollution des eaux de ruissellement du boulevard périphérique parisien, **T.S.M. L'Eau**, 11, 809 - 810.

Dannecker W., Au M. et Stechmann H. (1990). Substance load in rainwater runoff from different streets in Hamburg, **The Science of the Total Environment**, 93, 385 - 392.

Donard O.F.X. et Astruc M. (1997). Spéciation des métaux et métalloïdes : mythe ou réalité ?, **Analisis Magazine**, 25 (2), 14-17.

DSEA - Lyonnaise des Eaux. (1994). Mesures de flux polluants par temps de pluie, **Rapport d'étude**, 45 p.

DSEA - Lyonnaise des Eaux. (1995). Mesures de flux polluants par temps sec et temps de pluie, **Rapport d'étude**, 25 p. + annexes.

Ebbert J. C. et Wagner R. J. (1987). Contributions of rainfall to constituent loads in storm runoff from urban catchments, **Water Resources Bulletin**, 23 (5), 867 - 871.

Estèbe A. (1996). Impact de l'agglomération parisienne et de ses rejets de temps de pluie sur les concentrations en métaux des matières en suspension et des sédiments en Seine en période estivale, **Thèse de Doctorat**, Université Paris XII - Val de Marne, 244 p. + annexes.

Flores-Rodriguez J. (1992). Les métaux toxiques dans les eaux pluviales en milieu urbain : caractéristiques physico-chimiques, **Thèse de Doctorat**, Université Paris XII - Val de Marne, 229 p.

Flores-Rodriguez J., Bussy A.-L. et Thévenot D.R. (1994). Toxic metals in urban runoff : physico-chemical mobility assessment using speciation schemes, **Water Science and Technology**, 29 (1-2), 83 - 93.

Förster J. (1990). Roof runoff : a source of pollutants in urban storm drainage systems ?, **Fifth International Conference on Urban Storm Drainage**, *Osaka (Japan)*, 469 - 474.

Förster J. (1996). Heavy metal and ion pollution patterns in roof runoff, **Seventh International Conference on Urban Storm Drainage**, *Proceedings, Volume I*, 241 - 246.

Garnaud S., Mouchel J.-M., Chebbo G. et Thévenot D.R. (1999). Heavy metals concentrations in dry and wet atmospheric deposits in Paris district : comparison with urban runoff, **The Science of the Total Environment**, accepté pour publication.

Geiger W.F. (1984). Characteristics of combined sewer runoff, **Proceedings 3rd International Conference on Urban Storm Drainage**, 3, 851 - 860.

Granier L., Chevreuil M., Carru A.M. et Létolle R. (1990). Urban runoff pollution by organochlorines (polychlorinated biphenyls and lindane) and heavy metals (lead, zinc and chromium), **Chemosphere**, 21 (9), 1101 - 1107.

Gromaire-Mertz M.-C. (1998). La pollution des eaux pluviales urbaines en réseau d'assainissement unitaire : caractéristiques et origines, **Thèse de Doctorat**, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, 507 p. + annexes.

Gromaire-Mertz M.-C., Garnaud S., Gonzalez A. et Chebbo G. (1999). Characterisation of urban runoff pollution in Paris, **Water Science and Technology**, 39 (2), 1 - 8.

Harrison R.M. et Wilson S.J. (1985a). The chemical composition of highway drainage waters II. Chemical associations of metals in the suspended sediment, **The Science of the Total Environment**, 43, 79 - 87.

Harrison R.M. et Wilson S.J. (1985b). The chemical composition of highway drainage waters I. Major ions and selected trace metals, **The Science of the Total Environment**, 43, 63 - 77.

Herrmann R., Daub J., Förster J. et Striebel T. (1994). Chemodynamics of trace pollutants during roof and street runoff, **Wat. Sci. Tech.**, 29 (1-2), 73 - 82.

Isaac R.A., Gil L., Cooperman A.N., Hulme K., Eddy B., Ruiz M., Jacobson K., Larson C. et Pancorbo O.C. (1997). Corrosion in drinking water distribution systems : a major contributor of copper and lead to wastewaters and effluents, **Environmental Science and Technology**, 31, 3198 - 3203.

Lake D.L., Kirk P.W.W. et Lester J.N. (1984). Fractionation, characterization and speciation of heavy metals in sewage sludge and sludge amended soils : a review, **J. Environ. Qual.**, 13, 175 - 183.

Lara-Cazenave M.-B. (1994). Spéciation des métaux lourds (cadmium, cuivre, plomb et zinc) dans les eaux de ruissellement, **Thèse de Doctorat**, Université de Pau et des Pays de l'Adour, 138 p.

Laurenson F. (1998). Caractérisation de la charge métallique des eaux de temps de pluie, **Rapport final : phase II : contribution des différents réservoirs à la pollution des eaux de temps de pluie et impact du balayage mécanisé sur la qualité des eaux de ruissellement**, LHRSP - NANCIE - Communauté Urbaine du Grand Nancy - AERM - Ville de Nancy – GEMCAE, 45 p. + annexes.

Lebreton L. et Thévenot D.R. (1992). Metal pollution release by road aerosols, **Environmental Technology**, 13, 35 - 44.

Legret M., Colandini V. et Le Marc C. (1996). Effects of a porous pavement with reservoir structure on the quality of runoff water and soil, **The Science of the Total Environment**, 189/190, 335 - 340.

Lester J.N. (1987). Heavy metals in wastewater and sludge treatment processes, CRC Press, 183 p.

Melgar M.J., Miguez B., Pérez M. et Garcia M.A. (1997). Heavy metals (Cd, Pb, Fe, Mn, Zn, Cu) in drinking water as toxicological indicators, **Journal of Environmental Science and Health**, A32 (3), 687 - 697.

Michelbach S. et Wöhrle C. (1993). Settleable solids in a combined sewer system, settling characteristics, heavy metals, efficiency of storm water tanks, **Wat. Sci. Tech.**, 27 (5/6), 153 - 164.

Montrejaud-Vignoles M., Roger S. et Herremans L. (1996). Runoff water pollution of motorway pavement in Mediterranean area, **Seventh International Conference on Urban Storm Drainage**, *Proceedings Volume I*, 247 - 252.

Mottier V. et Boller M. (1992). Les eaux de ruissellement de toits : qualité et dynamique de la charge polluante, **Rapport bibliographique pour l'Institut Fédéral pour l'Aménagement, l'épuration et la protection des eaux**, *Allemagne*, 45 p.

Mottier V., Bucheli T., Kobler D., Ochs M., Zobrist J., Ammann A., Eugster J., Mueller S., Schoenenberger R., Sigg L. et Boller M. (1995). Qualitative aspects of roof runoff, **Workshop "Urban rainwater : resourcefully used"**, *Pays-Bas*, 13 p.

Murakami T. et Nakamura E. (1990). Heavy metal characteristics of stormwater runoff, **Fifth International Conference on Urban Storm Drainage**, *Osaka (Japon)*, 433 - 438.

Ng H.Y.F. (1987). Rainwater contribution to the dissolved chemistry of storm runoff, **Fourth International Conference on Urban Storm Drainage**, *Lausanne (Suisse)*, 21 - 26.

Philippe J.P. et Ranchet J. (1986). Qualité des eaux de ruissellement en réseaux séparatifs et unitaires : bilan sur dix bassins versants urbains, **Société Hydrotechnique de France - XIXèmes Journées de l'Hydraulique - L'impact des activités humaines sur les eaux continentales**, Paris (France), II.5.1 - II.5.15.

Quek U. et Förster J. (1993). Trace metals in roof runoff, **Water, Air, and Soil Pollution**, 68, 373 - 389.

Saget A. (1994). Base de données sur la qualité des rejets urbains de temps de pluie : distribution de la pollution rejetée, dimensions des ouvrages d'interception, **Thèse de Doctorat**, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, 333 p.

Salomons W. et Förstner U. (1980). Trace metal analysis on polluted sediments, Part 2 : evaluation of environmental impact, **Environ. Technol. Lett.**, 1, 506 – 517.

Sansalone J.J. et Buchberger S.G. (1996). Characterization of solid and metal element distributions in urban highway stormwater, **Seventh International Conference on Urban Storm Drainage, Proceedings, Volume I**, 253 - 258.

Sartor J.D., Boyd G.B. et Agardy F.J. (1974). Water pollution aspects of street surface contaminants, **Journal WPCF**, 46 (3), 458 - 467.

Seidl M., Servais P., Martaud M., Gandouin C. et Mouchel J.-M. (1998). Organic carbon biodegradability and heterotrophic bacteria along a combined sewer catchment during rain events, **Water Science and Technology**, 37, 25 - 33.

Stone M. et Marsalek J. (1996). Trace metal composition and speciation in street sediment : Sault Ste. Marie, Canada, **Water, Air, and Soil Pollution**, 87, 149 - 169.

Stotz G. et Krauth K. (1994). The pollution of effluents from pervious pavements of an experimental highway section : first results, **The Science of the Total Environment**, 146/147, 465 - 470.

Tessier A., Campbell P.G.C. et Bisson M. (1979). Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals, **Anal. Chem.**, 51 (7), 844 – 851.

Thévenot D.R., Meybeck M., Chesterikoff A. and Chevreuil M. (1998). Chap. 9. Métaux : sources multiples et accumulation, in *La Seine en son bassin : fonctionnement écologique d'un système fluvial anthropisé*, Meybeck M. ed., Elsevier, Paris, pp. 391 - 437.

Verbanck M. (1990). Sewer sediment and its relation with the quality characteristics of combined sewer flows, **Water Science and Technology**, 22 (10/11), 247 - 257.

Vignoles M. et Herremans L. (1992). Pollution soluble contenue dans les eaux de ruissellement de la ville de Toulouse, **T.S.M. L'Eau**, 7-8, 387 - 391.

Xanthopoulos C. et Hahn H.H. (1992). Sources of pollution of stormwater runoff from urban areas, **Novatech 92 - Analysis and modelization**, 43 - 53.

Yaziz M. I., Gunting H., Sapari N. et Ghazali A. W. (1989). Variations in rainwater quality from roof catchments, **Water Research**, 23 (6), 761 - 765.



TRANSFERT ET EVOLUTION GEOCHIMIQUE DE LA POLLUTION METALLIQUE EN BASSIN VERSANT URBAIN



Plan du mémoire



Introduction



Chapitre I: Contexte expérimental et validation des méthodes analytiques



Chapitre II: Retombées atmosphériques de métaux traces et d'ions majeurs en région parisienne



Chapitre III: Dépôts de rue



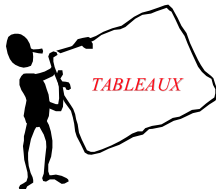
Chapitre IV: Eaux de ruissellement urbaines et eaux transitant à l'exutoire d'un réseau d'assainissement unitaire



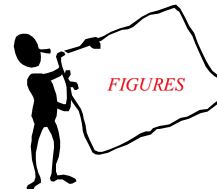
Chapitre V: Origines de la pollution métallique en milieu urbain et transfert des métaux traces en réseau d'assainissement unitaire



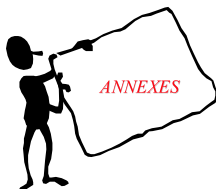
Conclusion générale et perspectives



Liste des Tableaux



Liste des Figures



Liste des Annexes



Publications

CHAPITRE V

ORIGINES DE LA POLLUTION METALLIQUE EN MILIEU URBAIN ET TRANSFERT DES METAUX TRACES EN RESEAU D'ASSAINISSEMENT UNITAIRE

Ce chapitre détaille les bilans de masse entrées / sortie qui ont été calculés à l'échelle de l'événement pluvieux et du bassin versant afin d'estimer les origines de la pollution métallique. Une attention particulière est portée sur la contribution des retombées atmosphériques sèches et humides à la pollution des eaux de ruissellement et sur les processus physico-chimiques susceptibles de se produire dans le réseau d'assainissement par temps de pluie.



Le réseau d'assainissement de Paris (3^{ème} arrondissement) : collecteur Vieille du Temple (Martin S.©98)

V.1 – OBJECTIFS

La pollution métallique des eaux transitant à l'exutoire d'un bassin versant par temps de pluie résulte de plusieurs sources : les eaux usées, les eaux de ruissellement (dont une fraction est imputable aux retombées atmosphériques) et les échanges avec les stocks de dépôts formés dans le réseau d'assainissement. Les résultats du chapitre IV montrent une évolution des concentrations et des teneurs métalliques, mais aussi des formes chimiques des métaux traces entre les entrées et la sortie du bassin versant urbain du Marais. Afin de mieux comprendre l'ensemble du transport des métaux traces dans la ville, il est nécessaire de :

- ⇒ définir la contribution des différentes sources de pollution métallique durant un événement pluvieux sur un même site à la pollution globale mesurée à l'exutoire, et, au niveau des eaux de ruissellement, estimer l'apport atmosphérique (par la pluie et les retombées sèches) ;
- ⇒ caractériser les métaux contenus dans les stocks en réseau d'assainissement ;
- ⇒ comprendre le transfert des métaux traces à l'intérieur du réseau d'assainissement par temps de pluie.

Du fait des fortes incertitudes sur les extrapolations au bassin versant entier et du faible nombre d'événements pluvieux, les résultats obtenus lors de ce travail sont essentiellement qualitatifs et ne feront apparaître que des tendances.

V.2 – CONTRIBUTION DES DIFFERENTES SOURCES A LA POLLUTION METALLIQUE

V.2.1 – Contribution de l'atmosphère à la pollution des eaux de ruissellement

L'étude de l'apport des retombées atmosphériques à la charge métallique des eaux de ruissellement en milieu urbain s'est développée depuis une dizaine d'années (Ebbert et Wagner, 1987 ; Granier *et al.*, 1990 ; Laurensot, 1998), mais les travaux complets sur ce sujet restent rares. Une meilleure connaissance de cette "participation atmosphérique" est importante pour diversifier, intensifier, et valider l'intérêt de telles mesures en centre ville, mais aussi pour orienter des actions préventives. Pour l'étude menée sur le bassin versant urbain du Marais à Paris, la mesure de la contribution de l'atmosphère à la pollution des eaux de ruissellement (toitures, cours internes et chaussées) a été entreprise sur 11 événements pluvieux pour lesquels les données concernant les eaux de ruissellement étaient les plus complètes. Les retombées atmosphériques sèches et humides ont été considérées distinctement, et les apports métalliques issus de ces deux modes de déposition ont été

calculés selon des principes différents. Les données atmosphériques mesurées en un seul point ont été extrapolées à l'ensemble du bassin versant. Ainsi, la plus grande prudence est à observer dans l'interprétation des résultats obtenus. Malgré tout, le bassin versant est de petite taille, réduisant ainsi les effets de variabilité dans l'espace, les ordres de grandeur doivent être représentatifs d'un milieu urbain dense tel que la ville de Paris.

⇒ Apport par l'eau de pluie stricte

L'expression utilisée est : $Apport_{pluie} = [Me]_{pluie} \times H \times Surface \times K \times 10^{-6}$ (g), où :

- $[Me]_{pluie}$ = concentration métallique dans l'eau de pluie ($\mu\text{g.l}^{-1}$) ;
- H = hauteur d'eau précipitée pendant l'événement pluvieux (mm) ;
- $Surface$ = surface du matériel urbain considéré (toitures, cours internes, chaussées) (ha) ;
- K = coefficient de ruissellement, fonction de la surface (pour les toitures, $K = 0,90$; pour les cours internes, il s'agit d'une moyenne pondérée par la surface respective des trois cours intérieures ($K_{\text{béton}} = 0,85$; $K_{\text{gravier}} = 0,31$ et $K_{\text{pavés}} = 0,67$), soit $K_{\text{moy}} = 0,61$; pour les chaussées, $K = 0,75$; coefficients tirés de Gromaire-Mertz, 1998).

Par ailleurs, les pluies n'ont pas été échantillonnées individuellement lors de cette étude, mais sur un pas de temps de 1 à 2 semaines (dans ce cas précis). La concentration métallique considérée dans les divers calculs est celle qui a été mesurée durant la période à laquelle s'est produit l'événement pluvieux. Le nombre de pluies survenues pendant ces périodes varie de 3 à 12, avec une période (du 9 juin au 1^{er} juillet 1997) avec 21 pluies mais de faibles intensité et hauteur.

⇒ Apport par les retombées sèches

L'expression employée est : $Apport_{sec} = F(Me)_{sec} \times DTS \times Surface \times 10^{-6}$ (g), où :

- $F(Me)_{sec}$ = flux atmosphérique de déposition sèche ($\mu\text{g.j}^{-1}.\text{m}^{-2}$) ;
- DTS = durée de temps sec précédent la pluie (j) ;
- $Surface$ = surface du matériel urbain considéré (toitures, cours internes, chaussées) (ha).

Dans ce mode de calcul, on suppose que l'ensemble des particules déposées avant la pluie sont entraînées par celle-ci et que ces dernières sont restées sur les surfaces urbaines après leur dépôt (cette dernière hypothèse est liée au mode d'échantillonnage des particules se déposant par temps sec sur un film d'eau empêchant la remise en suspension naturelle par le vent). Les particules déposées par temps sec sont de petite taille facilitant ainsi leur transport par l'eau. Ainsi, ce calcul ne doit que légèrement surestimer la réalité. La valeur de flux de retombées sèches qui a été utilisée est celle durant laquelle l'événement pluvieux s'est produit. Toutefois, pour les pluies du 5 et 6 Mai 1997, les prélèvements atmosphériques n'ont pas eu lieu : les valeurs utilisées sont celles de la période de

mesure précédente (27/02/97 au 18/03/97). Durant cette période de l'année, les variations de concentrations et de flux sont faibles minimisant ainsi l'erreur faite suite à cette extrapolation.

Les résultats sont différents en fonction du métal et de la nature de la surface urbaine considérés (Figure V.1). Le point commun entre ces différents éléments est la grande variabilité d'une pluie à une autre. L'étude au cas par cas est donc nécessaire.

⇒ Cas des eaux de ruissellement des toitures

Pour le Cd, le Pb et le Zn, la contribution des retombées atmosphériques est négligeable, surtout en ce qui concerne l'eau de pluie (valeurs médianes de 0,2 à 4 % de la charge véhiculée par les eaux de ruissellement des toitures). L'origine atmosphérique du cuivre s'élève à 25 %, notamment à travers les particules qui sédimentent par temps sec. Cette constatation du faible apport par l'atmosphère confirme le fait que la participation de la surface du toit et de la descente de gouttière est majeure (Quek et Förster, 1993). La dissolution des métaux traces contenus dans ces matériaux est la source principale de la pollution métallique des eaux de ruissellement de toitures. Par ailleurs, une variabilité peut exister d'un toit à un autre du fait des caractéristiques propres à chacun (inclinaison, type de matériau, âge) (Mottier et Boller, 1992). Ces facteurs jouent un rôle dans l'accumulation par temps sec (tout comme le vent), les particules issues de ce mode de déposition semblant être la source atmosphérique qui participe le plus aux charges des eaux de ruissellement des toits.

⇒ Cas des eaux de ruissellement des cours internes

Les contributions du compartiment atmosphérique sont non négligeables pour ce type d'eau de ruissellement. En effet, elles varient de 11 à 80 % suivant le métal considéré, la source majeure de cuivre étant les retombées atmosphériques sèches (RS). Pour le Cd, le Pb et le Zn, l'apport par la surface (arrachement de particules sous l'action de la pluie) ou par l'entraînement des particules apportées par les activités sur ces dernières (piétons, végétation ...) restent généralement les sources majeures de ces métaux. Mais, pour certains événements pluvieux, la pluie et les particules sédimentant préalablement par temps sec peuvent être responsables de la totalité des charges véhiculées par les eaux de ruissellement des cours internes.

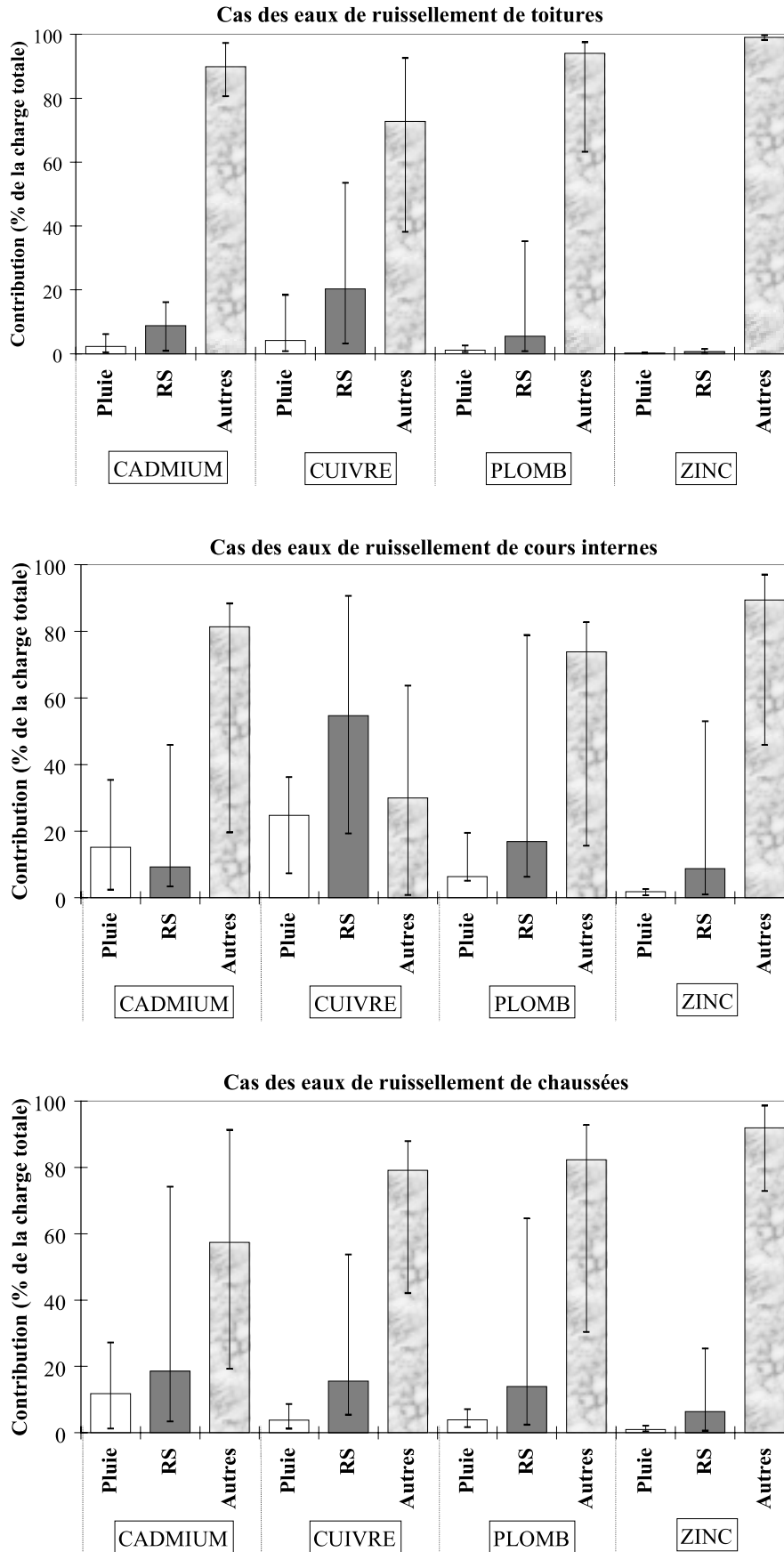


Figure V.1 : Contribution des retombées atmosphériques à la pollution métallique des trois types d'eau de ruissellement sur le bassin versant urbain du Marais à Paris (médiane et déciles)

⇒ Cas des eaux de ruissellement des chaussées

Le cas des chaussées est intermédiaire entre les deux cas précédents, avec des contributions atmosphériques sèches et humides variant de 7 à 31 %, la retombée atmosphérique sèche étant toujours majoritaire. Malgré tout, les sources majeures des eaux de ruissellement des chaussées semblent être les activités anthropiques et notamment le trafic automobile qui est très dense sur le site de cette étude.

De telles évaluations quantitatives sont très rares dans la bibliographie (Tableau V.1), de nombreux auteurs se contentant d'indiquer simplement une tendance (Laurenson, 1998 ; Murakami et Nakamura, 1990 ; Quek et Förster, 1993). La comparaison avec les rares valeurs existantes en milieu urbain montrent que les ordres de grandeurs calculés sur le bassin versant du Marais sont semblables. En effet, l'occupation du sol, le trafic automobile, la nature et l'âge des surfaces urbaines sont autant de facteurs pouvant expliquer la variabilité d'un site à l'autre.

Tableau V.1 : Contribution des retombées atmosphériques totales (sèches et humides) à la charge métallique véhiculée par les eaux de ruissellement urbaines (en %)

Lieu	Cadmium	Cuivre	Plomb	Zinc	Référence
Paris	11 à 30	20 à 79	6 à 23	1 à 11	Cette étude
Etats-Unis	–	42 à 87	22 à 73	–	Ebbert et Wagner (1987)*
Créteil	–	–	44	17	Granier <i>et al.</i> (1990)

* Ebbert et Wagner (1987) : étude sur 8 villes aux Etats-Unis avec des occupations de sols différentes

Les résultats obtenus lors de ce travail doivent être considérés avec prudence. Les ordres de grandeur laissent apparaître une contribution variable des retombées atmosphériques en fonction des surfaces de ruissellement considérées et en fonction de l'événement pluvieux. Pour les 3 surfaces urbaines étudiées (chaussées, toitures et cours internes), les contributions moyennes des retombées sèches et humides varient respectivement de 0 à 91 % et de 0 à 40 %. Les apports atmosphériques ne peuvent être négligés, notamment dans le cas des eaux de ruissellement des cours internes, et du cuivre de manière générale (le zinc étant l'exemple inverse). Pour les toitures parisiennes, la dissolution des métaux contenu dans le matériaux constitutifs du toit et de la descente de gouttière reste la source majeure, le trafic automobile étant probablement la source métallique majeure pour les eaux de ruissellement des chaussées.

V.2.2 – Contribution des différentes sources à la pollution mesurée à l'exutoire

Sur le bassin versant urbain du Marais, les trois sources de pollution considérées (eaux usées, eaux de ruissellement et dépôts en réseau) ont été déterminées à l'aide de bilans de masse entrées-sortie. La description précise de la méthode de calcul ainsi que les résultats obtenus pour différents paramètres (métaux traces, matière organique) sur 11 à 31 événements pluvieux sont détaillés et interprétés dans un article intitulé "**Contribution of different sources to the pollution of wet weather flows in combined sewers**" qui a été soumis à **Water Research** en mai 1999. L'article est présenté à la fin de ce paragraphe et les principales conclusions concernant les métaux traces sont récapitulées ci-après :

⇒ Dans le cas du site du Marais, à l'échelle de l'événement pluvieux, les eaux de ruissellement des toitures sont la principale source de métaux des eaux de ruissellement globales. Pour les quatre métaux traces cette contribution varie de 34 à 93 % (valeurs médianes). Ces résultats sont liés à la forte utilisation de revêtement en zinc (le cadmium y étant associé), et en plomb, mais aussi à la nature des gouttières (cuivre et zinc essentiellement).

⇒ Pour le cuivre, l'apport des eaux usées équivaut à 17 % de la charge à l'exutoire, et celui des eaux de ruissellement à 34 % (valeurs médianes). Les stocks en réseau sont la source principale de cet élément par temps de pluie à l'exutoire (45 %).

⇒ Pour le cadmium, le plomb et le zinc, les masses issues des eaux de ruissellement sont (sauf lors de quelques pluies pour le cadmium) nettement supérieures aux masses sortantes du bassin versant, la contribution des eaux usées étant négligeable, et la contribution des dépôts en réseau apparaissant, par cette méthode de calcul, négative. Le réseau d'assainissement se comporte dans ce cas comme un puits à métaux traces.

⇒ Le calcul de bilans entrées-sortie (selon cette même méthode) pour les métaux dissous et particuliers montre qu'il y a une participation du dépôt en réseau à la charge particulaire mesurée à l'exutoire, tandis que 93 à 99 % des métaux dissous disparaîtraient lors de leur transport dans le réseau d'assainissement. Ces résultats suggèrent qu'il y aurait un changement de la forme (dissoute ou particulaire) prise par les métaux traces pendant la pluie (par exemple, une fixation sur les MES).

⇒ Ces conclusions doivent rester prudentes du fait d'erreurs importantes qui peuvent être introduites dans les bilans lors de l'extrapolation des mesures (réalisées sur quelques sites) à l'ensemble des surfaces de même nature du bassin versant entier. Ceci est notamment le cas du plomb pour les toitures en ardoise.

Water Research, soumis pour publication

**CONTRIBUTION OF DIFFERENT SOURCES
TO THE POLLUTION OF WET WEATHER
FLOWS IN COMBINED SEWERS**

M.C. Gromaire, S. Garnaud, M. Saad, G. Chebbo

CEREVE (ENPC, ENGREF, UPVM), 6-8 av. Blaise Pascal, Champs sur Marne,
77455 Marne la Vallée Cedex 2

ABSTRACT

Experiments lead on the Marais catchment, in central Paris, aimed to follow up the quality of wet weather flows from the entry to the exit of a combined sewer network. SS, VSS, COD, BOD5, Cd, Cu, Pb, Zn concentrations were measured for an important number of rain events in roof, yard, street runoff, as well as in dry and wet weather flows at the catchment outlet. Mass entry-exit totals, at the scale of the catchment, were calculated over 31 rain events in order to evaluate the contribution of different types of runoff, of waste waters and of sewer sediments to the total wet weather pollution load at the catchment outlet. The erosion of in-sewer pollution stocks was found to be the main sources of particles and of organic matter in wet weather flows, whereas heavy metals loads mainly originated from roof runoff, due to the corrosion of metallic roofs. Particles eroded inside the sewer during rain events were found to be quite different from the particles constituting the main part of sewer sediments: they are organic and biodegradable, with rather important settling velocities and seem to accumulate during dry weather periods. A change of the chemical form of heavy metals was noticed during the transport in the sewer and it is suspected that a fraction of the dissolved metals from the runoff is adsorbed on sewer sediment.

KEY WORDS

Combined sewer, heavy metals, organic matter, pollution sources, urban runoff, sewer sediments, suspended solids

NOMENCLATURE

BODp	Particle bound BOD5 (mg.l ⁻¹)
Ci	Theoretical runoff coefficient of type i surface
CODp	Particle bound COD (mg.l ⁻¹)
CSO	Combined sewer overflow
Ct	Theoretical runoff coefficient of the catchment
Hi	Rain depth over the time Δt_i (mm)
Ht	Total rain depth of the rain event (mm)
MPR	Mass of pollution produced by the runoff during a rain event (tons or kg)
MPS	Mass of pollution originating from exchanges with sewer sediments during a rain event (tons or kg)
MPT	Total mass of pollution measured at the catchment outlet during a rain event (tons or kg)
MPW	Mass of pollution from waste waters
Si	Area of type i surface (ha)
St	Total catchment area (ha)
tc	Concentration time of the catchment
to	Time of beginning of the rain event
Vc	Settling velocity (cm.s ⁻¹)
Vi	Volume of runoff from type i surface (m ³)
Vt	Total volume measured at the catchment outlet during the rain event (m ³)
Vt _i	Volume measured at the catchment outlet over the time Δt_i (m ³)
Vw _i	Volume of waste waters over the time Δt_i (m ³)
Vw	Total volume of waste waters during the rain event (m ³)

INTRODUCTION

The importance of combined sewer overflow (CSO) pollution loads and their acute impact on receiving waters have been largely demonstrated. Today, reduction of CSO discharges has become a major concern for many municipalities both in order to recover the quality of the receiving water bodies and in order to meet the new European regulations. However, the elaboration of CSO management strategies requires improved knowledge on :

- the characteristics of CSO pollution. Those data are necessary to the elaboration and sizing of treatment devices.
- the origins of CSO pollution. An identification of the main sources of pollution would enable both to target preventive solutions and to adjust strategies for distributing treatment capacities in a sewer network.
- the mechanisms of the formation and of the transport of CSO pollution in the combined sewers. This will enable the development of more accurate wet weather flow quality models.

These are the three objectives of an important research program launched by the CERGRENE¹ in 1994 and which is entitled “Production and Transport of Wet Weather Pollution in Combined Sewers”. This research takes its stand on an experimental urban catchment (situated in the “Marais” district in central Paris) which equipment makes it possible to follow up the quality of wet weather flows from the entry to the exit of the combined sewer network.

In this paper, we will present the results obtained up concerning the contribution of different sources to CSO pollution. We considered three sources of pollution, which are runoff, waste waters and erosion of sewer sediments. The contribution of runoff and of waste waters is evaluated on the base of measurements performed over an important number of rain events. The contribution of sewer sediments could not be measured directly, thus it is evaluated indirectly by drawing entry-exit mass totals at the scale of the catchment during rain events.

We will focus especially on the part played by in-sewer pollution stocks. Indeed, though sewer sediments have been suspected by several researchers to be an important source of CSO pollution (Krejci *et al.*, 1987; Chebbo, 1992; Ashley *et al.*, 92), their contribution has

¹ CERGRENE : previous name of the CEREVE

not been clearly quantified and characterised at now. Our work aimed at :

- quantifying the contribution of sewer sediments during a rain event at the scale of the “Marais” catchment and for different pollution parameters (SS, VSS, COD, BOD5, Cd, Cu, Pb, Zn);
- studying the variability of this contribution depending on rain event characteristics;
- characterising the particles which are eroded inside the combined sewer during a rain event.

EXPERIMENTAL METHODS

Description of the experimental catchment area

This research was lead on a 42 ha experimental urban catchment area (the “Marais” catchment) situated in the historical centre of Paris. It is a densely populated residential area (295 inhabitants per hectare) with small businesses and almost no industrial activities.

The catchment area can be divided into roof surfaces (54.4%), streets (22.4%), courtyards (mainly impervious), public squares and gardens (23.2%). Around 90% of the catchment area is impervious, which is distinctive of a dense town centre.

The sewer network is combined, ramified and completely man-entry, with non selective gullies for street runoff drainage. It includes three ovoid trunks with sidewalks, with a total length of 1.8 km, and around fifty egg shaped collectors with a total length of 5.8 km. The slope of the main trunks is rather slack (less then 0.1%) whereas the collectors have higher slopes with an average of 0.8%. Important levels of sediments (15 to 60 cm) are found in the upper part of the trunk sewers whereas there are very few sediments in the collectors.

On this catchment, runoff was studied on 20 different sampling points (Figure 1) :

- 11 roofs, with different types of roof covering material (zinc sheet, slate, interlocking tiles, flat tiles) and different materials for roof gutters (zinc, copper, cast iron) which are typical of central Paris;
- 6 streets, differing from their size, traffic, frequenting, importance of commercial activities, slope, asphalt condition...
- 3 courtyards, being one paved with cobble stones, one concreted and planted with trees and the last being permeable with grass and gravel covering.

These sampling sites were chosen on the base of a statistical survey (Gromaire-Mertz, 1998). They are representative of the different types of urban surfaces found on the “Marais” catchment.

Dry and wet weather flows generated by the totality of the catchment area and transported in the combined sewer were monitored at the outlet of the catchment.

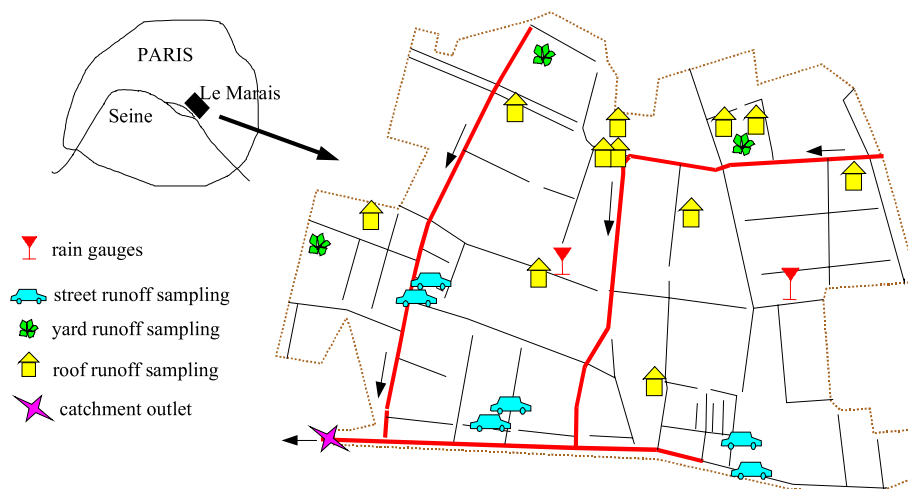


Figure 1 : Location of the catchment area and of the measurement points

Monitoring equipment

For roof and yard runoff we measured event mean concentrations. Event mean roof runoff samples were collected by diverting a percentage of the flow from the bottom of the roof gutter into a 100 litres container. For yard runoff, time lapse samples were taken with

an automatic vacuumetric sampler in the siphonal yard gully. Sampling was started with a rain detector.

For street runoff and for the total flow at the catchment outlet we measured both hydrographs, event mean concentrations and, for some events, pollutographs and settling velocities.

Street runoff monitoring equipment were placed inside the gully hole. It consisted in a screening system, a flowmeter (UFT tipping-bucket flowmeter or triangular weir) and two vacuumetric automatic samplers driven both by the flowmeter and by a conductivity sensor. Flow proportional sampling was started when a flow with a conductivity less than $450 \mu\text{S}/\text{cm}^2$ was measured in the gully, which stopped samples from street washing being taken.

At the catchment outlet, flow was monitored continuously with an “Ultraflux” flowmeter, associating both water level and velocity sensors. The water level is measured both with an ultrasonic and a pressure sensor. In sewer velocities are measured on four horizontal lines in the cross section with a time of flight ultrasonic system. Flow weighted samples were taken with two automatic vacuumetric samplers, driven by the flowmeter and started when the water level exceeded the maximum dry weather level.

Rainfall hyetograms were measured at two points of the catchment with tipping bucket raingauges.

Analyses

The pollution parameters we studied are those which are the most specific to urban wet weather discharges and to their main impact on receiving waters:

- suspended solids (SS), which are known to be an important vector of CSO pollution,

- organic matter (VSS, COD, BOD5) which is responsible for shock effects in the receiving waters,
- heavy metals (Cd, Cu, Pb, Zn) which have serious cumulative effects.

All parameters were analysed both on the dissolved and on the total or on the solid fraction. For SS, COD and BOD5, the separation between dissolved and solid fraction was made by filtration under vacuum on glass fibre filters (Whatman GF/F) precombusted at 525°C for 1h. SS were measured by weighting the retained mass after 2h drying at 105°C. The same filters were further calcinated at 525°C to measure VSS. Dissolved and total BOD5 were measured following the French AFNOR standards (NF T90-103) whereas for dissolved and total COD we used the HACH micro-method. A comparison between the HACH micro-method and the standard method for COD enabled to validate the micro-method for our samples.

For dissolved metals, 50 ml of bulk samples were filtered at 0,45 µm. The filtrate was acidified at pH 1 by concentrated nitric acid and stored at 4°C before analysis. 2*20 ml of bulk samples were digested in Teflon cup by concentrated nitric acid (18 ml) and concentrated perchloric acid (2ml). The liquid was evaporated to dryness in a sand bath at 100°C. The final residues was dissolved using 30 ml of nitric acid 1N. After a 15 minutes centrifugation at 3500 rpm, the supernatant was stored at 4°C before analysis. Dissolved and bulk metals were determined using a flame (Zn) and furnace (Cd, Cu and Pb) atomic absorption spectrophotometer (Perkin Elmer 1100B).

For some events, we also measured the settling velocities of suspended particles from street runoff and from the combined flow at the catchment outlet. Settling velocities were measured immediately after the rain event, on event mean samples, with the “CERGRENE95” settling column. The method used is the homogeneous suspension method, with the mass of deposits retained

at the bottom of the column being measured in a specific time. A full description of the settling velocities calculation method is given in Chancelier *et al.* (1998).

RESULTS AND DISCUSSION

Concentrations measured on the Marais catchment

Suspended solids and oxygen consuming matter

The range of SS, VSS, COD and BOD5 concentrations measured on the “Marais” catchment for different types of wet weather flows are given in Table 1.

Table 1 : Range of event mean SS, VSS, COD and BOD5 concentrations in different types of wet weather flows on the "Marais" catchment (24 to 68 rain events) – comparison with the average values of event mean concentrations quoted in the literature

		SS (mg.l ⁻¹)			VSS (mg.l ⁻¹)			COD (mg.l ⁻¹)			BOD5 (mg.l ⁻¹)		
		1 st dec.	median	9 th dec.	1 st dec.	median	9 th dec.	1 st dec.	median	9 th dec.	1 st dec.	median	9 th dec.
Roof runoff	Marais	6	17	74	3	7	26	12	27	73	2	4	13
	Literature (1)	(5) – (30)			–			(3) – (40)			–		
Yard runoff	Marais	13	40	152	8	23	64	31	63	213	6	14	29
Street runoff	Marais	53	97	276	29	51	152	74	135	391	15	31	71
	Literature (2)	(45) – (937)			–			(77) – (146)			–		
Sewer outlet	Marais	121	221	519	87	140	331	190	331	639	81	139	262
	Literature (3)	(152) – (670)			–			(114) – (570)			(48) – (270)		

(1): [Sakakibara; 96], [Shinoda; 90], [Artières; 87], [Boller; 97], [Xanthopoulos et Hahn; 93]
(2): [Constant; 95], [Ranchet et al.; 93], [Balades et al.; 94], [Gautier; 98], [Xanthopoulos et Hahn.; 93], [Herrmann et al.; 92]
(3): [Hogland et al.; 84], [Geiger; 86], [Saget; 94]

SS and organic matter concentrations measured for roof runoff on the “Marais” catchment were usually low and comparable to the values found in the literature. Moreover, the range of these concentrations was found to be quite similar from one roof sampling site to another.

Street runoff, and to a lesser extent courtyard runoff, showed more significant SS, COD and BOD5 concentrations. Whereas COD and BOD5 concentrations measured for street runoff on the “Marais”

catchment are rather in the upper range compared to the literature, SS concentrations are globally lower than literature values (Herrmann *et al.*, 1992; Xanthopoulos and Hahn, 1993; Deletic and Maksimovic, 1998). This difference may be linked to the intensive street cleaning practices inside Paris: street gutters are swept every day, sidewalks and gutters are washed two to five times a week with a pressurised water jet and most streets are vacuumed with a dust-collector car five days a week. It can also be explained by the fact that the catchment is in the town centre with very few pervious areas which could be an important source of particles for some rain events. For street runoff, differences appeared from one street to another which seemed mainly linked to the global frequentation of the street, traffic difficulties and importance of commercial activities. Yet, we could not establish a clear relation between the characteristics of the street and the level of concentration in the runoff. For yard runoff, results were very different from one sampling site to another depending on the land use. Ground wash-off on the pervious garden lead to high SS concentrations (up to 490 mg.l⁻¹) with low VSS rates. Differences between the concreted and the paved yard were observed for SS and oxygen consuming matter. They can be linked to the presence of trees and birds on the concreted yard and to the difference of cleaning practices.

Event mean concentrations of SS, VSS, COD and BOD5 measured during rain events at the outlet of the “Marais” catchment were comparable to those found in the literature for combined sewers (Hogland *et al.*, 1984; Geiger, 1986; Saget; 1994). These concentrations, which are in most cases much superior to those measured for the runoff, confirm the strong level of pollution from combined sewer discharges.

Heavy metals

The range of Cd, Cu, Pb and Zn concentrations measured on the “Marais” catchment for different types of wet weather flows are given in Table 2.

Table 2 : Range of event mean Cd, Cu, Pb and Zn concentrations in different types of wet weather flows on the "Marais" catchment (9 to 20 rain events) – comparison with the average values of event mean concentrations quoted in the literature

		Cd ($\mu\text{g.l}^{-1}$)			Cu ($\mu\text{g.l}^{-1}$)			Pb ($\mu\text{g.l}^{-1}$)			Zn ($\mu\text{g.l}^{-1}$)		
		1 st dec.	median	9 th dec.	1 st dec.	median	9 th dec.	1 st dec.	median	9 th dec.	1 st dec.	median	9 th dec.
Roof runoff	Marais	0.2	0.7	4.5	14	43	240	76	392	2458	582	2998	12357
	Literature (1)	(0.2) – (1.0)			(4) – (235)			(16) – (150)			(24) – (2500)		
Yard runoff	Marais	0.3	0.8	1.2	15	27	50	63	112	228	78	577	1375
Street runoff	Marais	0.2	0.5	1.0	37	63	103	98	138	268	327	560	1661
	Literature (2)	(1.4) – (13)			(76) – (184)			(98) – (525)			(103) – (1300)		
Sewer outlet	Marais	0.8	1.5	3.3	58	117	208	132	211	377	1024	1530	3343
	Literature (3)	(7) – (43)			(180) – (380)			(100) – (510)			(350) – (2000)		
(1): (Xanthopoulos et Hahn, 1993; Van Dam <i>et al.</i> , 1986; Boller, 1997; Chang <i>et al.</i> , 1989) (2): (Constant, 1995; Gautier, 1998; Danneker, 1990; Xanthopoulos and Hahn, 1993; Herrmann <i>et al.</i> , 1992) (3): (Hogland <i>et al.</i> , 1984; Saget, 1994)													

For heavy metals, unlike the other parameters of pollution, the highest runoff concentrations were measured in roof runoff. This is especially striking for lead and zinc, for which median concentrations in roof runoff are 4 to 6 times higher than in street and yard runoff.

It is difficult to compare the concentrations measured on the Marais catchment to literature values, due to the very high disparity of these data which depend on multiple factors like roofing material for roof runoff, land use and traffic for street runoff... Globally, we noticed for roof runoff that Cd and Zn concentrations were in the upper range of literature values whereas Pb concentrations were superior to the concentrations quoted in other studies. For street runoff, Cu, Zn and Pb concentrations were in the range of the literature values whereas Cd concentrations were lower to those measured in Germany by Xanthopoulos and Hahn (1993) and Danneker *et al.* (1990).

In fact, heavy metal concentrations in the roof runoff varied a lot depending on the sampling site. These variations could be related to the material used for roof covering. Extremely high Zn and Cd concentrations were measured for the zinc covered roofs. This phenomena, which has already been noticed for zinc by Förster (1996), is linked to the erosion of the zinc roofing material and in a lesser extend of the zinc gutters. For cadmium it can be explained by the fact that cadmium is a minor constituent of zinc products. Very high levels of lead were measured in the runoff from slate roofs, which can be explained by the use of lead on this type of roofs for window frames and rooftops. Though differences of heavy metals concentrations were noticed from one street sampling site to another, it was not possible to establish a relation between the characteristics of the street and the concentrations in the runoff. For yard runoff, Cu and Pb concentrations were found to be relatively steady from one site to another, whereas Cd and Zn concentrations were found to be significantly lower for the pervious yard than for the two impervious yards.

At the combined sewer outlet, copper, zinc and lead concentrations in wet weather flows are comparable to the values found in the literature. Only Cd concentrations appear much lower to was is usually measured for combined wet weather flow.

Contribution of the different sources of pollution

Entry-exit mass totals at the scale of the rain event : calculation method

The following calculation method was used in order to evaluate the contribution of each of the three pollution sources (waste waters, runoff, exchanges with sewer sediments) to the total pollution load measured during a rain event at the catchment outlet.

- Total mass of pollution at the catchment outlet (MPT): its calculation was based on flow and concentration measurements during the whole rain event at the catchment outlet.

- Mass of pollution from waste waters (MPW): waste water flows during the rain event were supposed to be identical to those measured at the catchment outlet during dry weather, for the same season, the same day of the week and the same time of the day. Dry weather flow at the catchment outlet was characterised during four experimental campaigns, at different seasons, each campaign concerning 3 to 7 different days of the week. Each day, 24 hourly mean samples were taken and analysed for SS, VSS, COD and BOD5. For heavy metals, in view of the weight of the analysis, these 24 samples were gathered on the base of the SS pollutogram into three samples corresponding to the different periods of the day (night, morning peak flow, afternoon).
- Mass of pollution from runoff (MPR): it was calculated from the runoff volume and from the concentrations measured during the considered rain event on the different roof, street and yard sampling sites.

For each type of surface “i”, the runoff volume V_i was estimated by:

$$V_i = (V_t - V_w) \times \frac{S_i C_i}{S_t C_t},$$

with V_t : total volume at the catchment outlet, V_w : dry weather volume, S_i : area of type i surface, S_t : total catchment area, C_i : theoretical runoff coefficient of type i surface, C_t : theoretical runoff coefficient of the whole catchment.

For street runoff, the average of the concentrations measured for the considered rain event on the different street runoff sampling sites was assigned to the total surface of streets of the catchment. For roof runoff concentrations and for yard runoff concentrations, the extrapolation method chosen was different depending on the pollution parameter. Much higher Zn and Cd concentrations were measured for roofs covered with zinc. Thus, the average of the concentrations measured on experimental roofs covered with zinc was assigned to the total surface of zinc roofs of the catchment, whereas the average of the

concentrations from the other experimental roofs was assigned to the total surface of non zinc roofs (tiles, slate..). In the same way, for lead, we separated slate roofs which usually showed higher Pb concentrations, from the other types of roofs. SS, COD and BOD5 concentrations were found to be quite similar from one roof to another. Thus, for these parameters, the average concentration measured on the different experimental roofs was assigned to the whole roof surface of the catchment.

For yard runoff, a distinction between pervious and impervious yards had to be made for SS, organic matter, zinc and cadmium but not for copper and lead. In the case where no measurement was available for yard runoff, which happened for some rain events, an average concentration was calculated over all rain events for which we had measurements.

- Mass from in-sewer pollution stocks (MPS): the mass of pollution coming from exchanges (erosion and sedimentation) with pollution stocks existing inside the sewer system could not be measured directly. It was calculated indirectly by drawing mass entry-exit totals:

$$\boxed{MPS = MPT - MPR - MPW}$$

The main advantage of this approach is to be based on measurements performed at different levels of the same catchment area and for the same rain events. Indeed, the few evaluations of this type which have been made up to now (Krejci *et al.*, 1987; Chebbo, 1992; Bachoc, 1992) were based on measurements performed at different periods and on different catchments with both combined and separate sewer systems.

Our mass balance calculations were drawn for rain events for which measurements were available on at least 4 roofs, 2 streets and the catchment outlet. This means 31 rain events for SS, VSS, COD and BOD5, and 11 rain events for heavy metals. These rain events are of various characteristics, as one can notice in Table 3. Note that rain

events were defined as rain falls of a total depth of at least 1 mm and separated one from an other by a dry weather period of at least 30 mn.

Table 3 : Rain event characteristics (for the 31 rain events)

	Rain depth (mm)	Mean intensity (mm.h ⁻¹)	Max intensity (mm.h ⁻¹)	Rain duration (h :mn)	Previous dry weather period (day)
Minimum	2.6	1.1	2.5	0 :06	0.03
Median	7.1	3.5	21.2	2 :06	1.3
Maximum	21.6	35.3	192	7 :15	29.9

Contribution of the different types of urban surfaces to the total runoff pollution mass

First, we will consider the concentrations of the total runoff volume entering the combined sewer at the scale of the catchment and quantify the contribution of the three types of urban surfaces (roofs, yards, streets) to the total runoff pollution loads. Results are given in Table 4 and Table 5.

Table 4 : Range of event mean SS, VSS, COD, BOD5 and heavy metals concentrations in total runoff from the "Marais" catchment. Comparison with the range of average values measured at the outlet of storm sewers

	Marais catchment			Literature values for storm sewers	References
	1 st dec.	median	9 th dec.		
SS (mg.l ⁻¹)	30	36	75	(34) to (460)	(Van Dam <i>et al.</i> , 1986) (Saget, 1994) (Colandini, 1997) (Rossi, 1998)
VSS (mg.l ⁻¹)	15	20	40	(14) to (240)	
COD (mg.l ⁻¹)	43	55	110	(28) to (320)	
BOD5 (mg.l ⁻¹)	8	11	25	(13) to (40)	
Cd (µg.l ⁻¹)	1.4	1.8	4.1	(0.7) to (12)	
Cu (µg.l ⁻¹)	37	56	131	(10) to (183)	
Pb (µg.l ⁻¹)	257	425	724	(20) to (410)	
Zn (µg.l ⁻¹)	2297	3199	8877	(158) to (760)	

A comparison of the concentrations in the total runoff from the "Marais" catchment with the average concentrations measured at the outlet (Table 4) of several storms sewers shows that:

- literature values are very variable, with differences of a factor 10 from one site to another,
- SS, VSS, COD and BOD5 concentrations from the Marais catchment, as well as Cd concentrations, are in the lower range compared to storm sewer outlets,
- Cu concentrations are comparable to literature values,

- Pb concentrations are in the upper range compared to literature values,
- Zn concentrations are much superior to those usually found for storm sewers.

These differences can be linked to some specificities of the “Marais” catchment:

- The proportion of pervious areas in such a dense town centre is much lower than on other catchments and may explain lower SS concentrations. Indeed, as we could notice for one of our sampling sites (pervious garden) pervious surfaces may contribute for some heavy rain events and be an important source of suspended solids.
- The proportion of runoff originating from roof runoff is probably more important than on other sites where runoff mainly originates from street and parking lots. Now, we noticed that roof runoff presents low SS and organic matter concentrations compared to street runoff.
- SS concentrations in street runoff from the Marais catchment seem to be lower than on other catchments. Yet, this is not the case for COD and BOD5 concentrations which are comparable to those found else where.
- The high Pb and Zn concentrations have to be linked to the intensive use of these two metals for roof covering in Paris. On the “Marais” catchment 55% of the roof surface is covered with zinc sheets, most roof gutters are made of zinc and lead is frequently used, especially on slate roofs from historical buildings, for windows frames, rooftops, valleys, ventilation-holes... This is representative for the architecture of some big cities in Europe.

Streets were found to be the main source of suspended solids and organic matter in the runoff from the Marais catchment. Though street runoff represents only around 23% of the total runoff volume, it accounts for 40 to 70% of the total runoff pollution load. On the opposite, roof runoff which represents about 63% of the runoff

volume is responsible for only 10 to 40% of the suspended solids and organic matter pollution load.

Contributions are totally different for heavy metals. These originate mainly from roof runoff. More than 80% of the Cd, Pb and Zn loads in the runoff are attributable to roof runoff, with yard and street runoff being a minor source for these three metals. As for copper, the contribution of roofs is somewhat lower (about 40 to 85%) whereas a non negligible part (10 to 40%) comes from the streets. This high contribution of roofs to the heavy metal loads is related to the corrosion of the frequent metallic roof coverings and roof fittings. Results concerning this point could be quite different on other catchments with different architectural traditions.

Table 5 : Percentage of the total runoff pollution load from the "Marais" catchment attributable to each type of runoff (total runoff represents 100 %)

	Roof runoff			Courtyard runoff			Street runoff		
	1 st dec.	median	9 th dec.	1 st dec.	median	9 th dec.	1 st dec.	Median	9 th dec.
SS	13	23	43	11	18	28	40	56	70
VSS	12	18	33	11	19	20	44	62	71
COD	15	25	37	10	19	27	44	57	71
BOD5	15	21	32	9	20	26	49	58	72
Cd	84	88	92	3	5	8	4	7	10
Cu	48	64	85	3	5	8	11	32	43
Pb	80	88	93	2	3	7	4	9	17
Zn	88	93	96	1	2	5	2	5	7

Contribution of waste waters, runoff and sewer sediments to the total suspended solids and organic matter pollution loads measured at the catchment outlet

Range of contributions. Wet weather flows at the outlet of the "Marais" catchment appear to be much more concentrated in particles and organic matter than the runoff entering the sewer. Moreover, SS, VSS, COD and BOD5 concentrations in the wet weather flow are usually equivalent or superior to those of dry weather flows (Table 6).

Table 6 : Contribution of waste waters, runoff and exchanges with sewer sediments to the SS, VSS, COD and BOD5 loads measured at the catchment outlet during a rain event (MPT represents 100%)

		SS			VSS			COD			BOD5		
		1 st dec.	median	9 th dec.	1 st dec.	median	9 th dec.	1 st dec.	median	9 th dec.	1 st dec.	median	9 th dec.
mg.l ⁻¹	Waste waters	71	134	195	65	117	164	172	346	418	104	166	195
	Runoff	30	36	75	15	20	40	43	56	113	8	11	25
	Outlet	130	196	391	92	125	272	196	267	629	81	111	222
%	Waste waters	4	21	43	6	28	53	9	34	62	11	39	63
	Runoff	9	15	25	6	12	18	10	15	29	5	7	12
	Sewer	40	64	81	38	63	82	26	51	72	32	54	80

Entry-exit mass balance calculations prove that an important part of wet weather pollution load originates from inside the combined sewer. On the “Marais” catchment, runoff only accounts for less than 30% of the SS and COD pollution mass, and for less than 22% of the VSS and BOD5 pollution mass. The contribution of waste waters flow is higher for BOD5 and COD than for SS but depends on the rain event characteristics. It is negligible (<10%) at night or for short and heavy rain events, but can be important (up to 60% for COD and BOD5 and up to 40% for SS) for long and light rainfalls. According to our results, about 40 to 80% of SS and VSS loads, 30 to 80% of total BOD5 loads and 25 to 70% of total COD loads originate from inside the sewer, probably through the erosion of sewer sediments. The sewer contributes in particulate COD and BOD5. Dissolved COD and BOD5 represents only 10 to 30% of the total COD and BOD5 load at the catchment outlet and mainly originates from waste waters and in a lesser extent from the runoff.

An uncertainty analysis was performed on the entry-exit mass totals, using the Monte Carlo procedure. Two different types of uncertainty were taken into account:

- uncertainties on the experimental values of volumes and concentrations,
- uncertainties linked to our extrapolation method.

The results of these uncertainty analysis do not question our main conclusion, which is that exchanges with in-sewer pollution stocks are the main source of wet weather flow pollution on the “Marais” catchment.

This important role of sewer sediment resuspension has already been suspected by several authors (Table 7). Results similar to ours have been obtained by Krejci *et al.* (1987) for 4 rain events on a 12.5 ha catchment in Zurich. Yet, in this study the contribution of runoff was calculated on the base of the annual mean concentration measured on a nearby catchment drained by a separate sewer. The contribution of in-sewer pollution stocks were calculated on the base of artificial sewer flushings performed during dry weather. Bachoc (1992) assessed that 30 to 44% of the SS loads measured during 3 rain events at the outlet of a combined sewer in Marseilles originated from sewer sediments. At the scale of one year, Chebbo (1992) made a simulation for a theoretical catchment, on the basis of results from several measurement campaigns led at both separate and combined sewer outlets. He found that runoff was the main source of SS and COD, with however 20% of the pollution mass coming from sewer sediments. We have to notice that this last result correspond to catchments of much bigger size than the “Marais” (from several hundreds to several thousands of ha)

Results from the “Marais” catchment confirm for a real catchment of 42 ha and for an important number of rain events the primordial role of sewer sediments as a source of wet weather flow pollution. Yet, the value of this contribution may differ from one site to another depending on the land use and one the size of the catchment. It is possible indeed that the contributing sewer sediments are mainly localised in the upstream part of the sewer, where in sewer velocities are low, and thus that their contribution decreases with the size of the sewer network. Further research is needed in order to identify the main factors of variability of these results.

Table 7 : Percentage of contribution of the different sources – comparison with literature values

Parameter	Reference	Waste waters	Runoff	Sewer sediments
SS	Krejci <i>et al.</i> , 1987 ⁽²⁾	6%	35%	59% (20% biofilms, 39% sediments)
	Bachoc, 1992 ⁽³⁾	-	-	30 to 44%
	Chebbo, 1992 ⁽⁴⁾	20%	56%	24%
COD	Krejci <i>et al.</i> , 1987 ⁽²⁾	20%	22%	58% (23% biofilms, 35% sediments)
	Chebbo, 1992 ⁽⁴⁾	33%	45%	22%

Variability of contribution depending on rain event characteristics.

On the base of the 31 rain events studied, a regression analysis was performed between the mass of SS, VSS, COD and BOD5 eroded inside the sewer during the rain event and the characteristics of the rain event (rain depth, maximum intensity, maximum intensity over 5 minutes, maximum intensity over 20 minutes, mean intensity, rain duration), the characteristics of the flow at the catchment outlet (total volume, runoff volume, maximum flow over 2 minutes, mean flow, flow duration) and the duration of the previous dry weather period. The most significant parameters were found to be the maximum rain intensity, the duration of the previous dry weather period, and in a lesser extend the total rain depth. A multivariate regression with these three parameters explains between 73 and 88% of the mass variance (Table 8). These regressions suggest that the particles eroded in the combined sewer during wet weather flows accumulate inside the sewer during the previous dry weather period and that their erosion depends on the maximum energy of the flow.

Table 8 : Regression analysis between the mass of pollution from in sewer exchanges during a rain event and the characteristics of this rain event

	Correlation coefficient			Multivariate regressions	
	Imax	DWP	Htot	Regression equations	R ²
SS	0.76	0.70	0.47	2.9 Imax + 26.3 DWP + 21.9 Htot + 41	0.88
VSS	0.72	0.70	0.46	1.4 Imax + 15.6 DWP + 12.4 Htot + 59	0.83
COD	0.67	0.68	0.40	2.5 Imax + 28.1 DWP + 19.1 Htot + 120	0.73
BOD5	0.49	0.56	0.64	0.4 Imax + 13.4 DWP + 20.2 Htot – 15	0.73

Variability of the contribution during the rain event. We tried to establish the evolution of the contribution in SS and VSS of each

source of pollution, and especially the evolution of the contribution of in-sewer pollution stocks, during the rain event. Therefore, entry-exit mass totals were calculated at different time steps during the rain event. This calculation was performed for four rain events, for which detailed pollutograms have been measured both for the runoff from 2 to 3 streets and for combined flow at the catchment outlet. Entry-exit mass totals were calculated in the same way as for the total rain event but over time steps $\Delta t_i = t_i - t_0$, with t_0 the time when the rain event begins.

For roof and yard runoff, the mass load distribution versus the runoff volume was supposed to be similar to what was measured for street runoff.

At the time t_i , a fraction of the runoff produced during Δt_i has not reached the outlet. This volume ΔV_i can be evaluated as:

$$\Delta V_i = \frac{H_i}{H_t} (V_t - V_w) - (V_{t_i} - V_{w_i})$$

with H_t : total rain depth, V_t : total rain event volume at the catchment outlet, V_w : total dry weather volume, H_i : rain depth over Δt_i , V_{t_i} volume at the catchment outlet over Δt_i , V_{w_i} : dry weather volume over Δt_i . Two different hypotheses have been tested in order to evaluate the concentration of this volume which is still transiting in the sewer at t_i . Hypothesis 1: it was supposed that this concentration is that of the volume ΔV_i precipitated just before t_i . Hypothesis 2: it was supposed that this concentration corresponds to the volume ΔV_i precipitated just after $(t_i - t_c)$, with t_c the concentration time of the catchment. Results obtained with each hypothesis were not very different from one another.

The four rain events we considered had a duration from 1h to 7h, a total rain depth from 9 to 19 mm, and maximal intensity over 5 minutes from 30 to 57 mm.h⁻¹. Previous dry weather periods lasted from 0.7 to 11 days.

Results, which are illustrated in Figure 2 for two rain events, show that exchanges with in-sewer pollution stocks are an important source of suspended solids all along the rain event and not only at the beginning of the rain event. At no time of the rain event there seems to be a sedimentation rate superior to the erosion rate. Moreover, the contribution of sewer sediments is almost always superior to that of the runoff. The SS fluxes from exchanges with in-sewer stocks vary in a large range during the rain event. They are maximal when the flow is maximal and during the 30 minutes following peak flows. For successive peaks of flow we noticed a decrease of these SS fluxes, which probably reveals a progressive emptying of the easily erodible in-sewer pollution stocks.

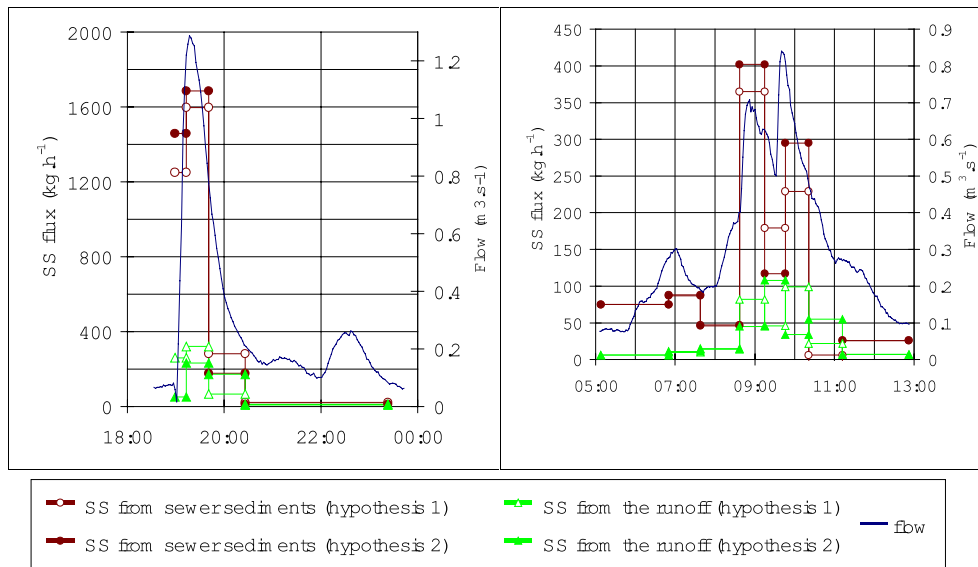


Figure 2 : Evolution of SS fluxes from the runoff and from the exchanges with sewer sediments at the outlet of the catchment during a rain event

Contribution of waste waters, runoff and sewer sediments to the total heavy metal pollution loads measured at the catchment outlet

Copper presents a behaviour very similar to suspended solids and organic matter. Its concentrations in wet weather flows at the catchment outlet are superior to the concentrations measured both for the waste waters and for the runoff (Table 9). As for suspended solids, an important part of copper loads (median: 45%) comes from inside the combined sewer system. However, the contribution of waste

waters and of runoff to the total copper load are far from being negligible, with a median value of 17% for waste waters and 34% for runoff.

Results are completely different for cadmium, lead and zinc, for which concentrations at the catchment outlet are far inferior to those of the runoff. As we can see in Table 9, the contribution of waste waters to wet weather pollution loads is negligible for these three metals. Runoff makes up the major source of Cd, Pb and Zn. Yet, we have to notice that the metal masses conveyed at the catchment outlet during a rain event are for most rain events inferior to those produced by the runoff, which means that a fraction of the heavy metals is “lost” in the sewer during its transport. Up to our uncertainty analysis, this result can not be explained by the uncertainty on volume and concentration measurements. Moreover, for zinc, it can neither be explained by a bias in our extrapolation method. Results for lead and cadmium have to be considered more carefully. The apparent ‘loose’ of Pb and Cd in the sewer could possibly be linked to a bias in our extrapolation method, but exchanges with sewer remain in all cases a minor source for these metals.

Table 9 : Contribution of waste waters, runoff and exchanges with sewer sediments to the Cd, Cu, Pb and Zn loads measured at the catchment outlet during a rain event (MPT represents 100%)

		Cd			Cu			Pb			Zn		
		1 st dec.	median	9 th dec.	1 st dec.	median	9 th dec.	1 st dec.	median	9 th dec.	1 st dec.	Median	9 th dec.
μg.l ⁻¹	Waste waters	0.06	0.28	0.30	34	61	82	5	8	13	60	114	170
	Runoff	1.37	1.78	4.05	37	56	131	257	425	724	2297	3199	8877
	Outlet	0.75	1.32	2.82	73	117	259	152	177	337	1025	1495	3420
%	Waste waters	1	4	8	3	17	41	0	1	4	0	2	4
	Runoff	57	105	190	20	34	72	104	142	185	146	163	204
	Sewer	-114	-13	39	11	45	67	-86	-43	-5	-108	-70	-46

Further information is given by entry-exit mass balances calculated for both dissolved and for particular metals. For all four metals, the mass of dissolved metal leaving the catchment is far inferior to the mass of dissolved metal entering the sewer. A median of 93% to 99% of the dissolved metal mass “disappears” during the transport in the

sewer. The vanishing of dissolved metals is confirmed in the uncertainty analysis. This suggests a change in the chemical form of the metals inside the sewer. It could be precipitation or complexation reactions, adsorption on suspended solids or adsorption on sewer deposits.

For cadmium, copper and zinc, the mass of particle bound metals increases between the entry and the exit of the combined sewer, with 45 to 85% of the total particle bound metals originating from inside the sewer systems. This particle bound metal production can be explained by the erosion of sewer sediments and by the transfer of a fraction of the dissolved metals to the particle phase. Results are less clear for lead, for which the contribution of exchanges inside the sewer were found to be sometimes positive sometimes negative. Up to our uncertainty analysis, this could be explained by the extreme variability of lead concentrations from one roof to another leading to very important uncertainties in our extrapolation method.

These dissolved and particular entry-exit mass totals are illustrated in Figure 3 for zinc, on average over the 11 events studied. We can notice that, on average, zinc is at 83% in the dissolved phase before its transport in the sewer. At the catchment outlet 87% of the zinc load is in the particular phase. Dissolved zinc at the catchment outlet represents only 9% of the mass of dissolved zinc from the runoff and the waste waters. On the contrary, the mass of particle bound zinc at the catchment outlet is three times higher on average than the mass of particle bound zinc from runoff and waste waters. Thus, the diminution of 40% on average of the total zinc between the entry and the exit of the combined sewer is probably attributable to the fixation of a fraction of the dissolved zinc on sewer sediments. If this is the case, it should lead to an enrichment of sewer deposits in heavy metals. Analysis are underway on deposits samples from the Marais catchment in order to check this hypothesis.

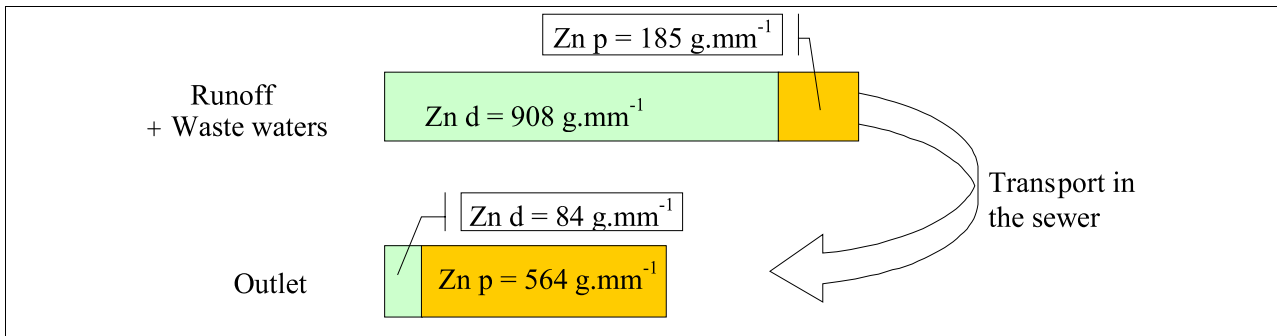


Figure 3 : Mass entry-exit totals of dissolved, particular and total zinc, on average over 11 rain events (masses are given in grams per millimeter of rain depth)

Characterising the particles from each pollution source

Organic matter content and biodegradability

The ratios given in Table 10 give an idea of the organic matter content of particles originating from the different pollution sources and of the biodegradability of these particles.

Table 10 : Organic matter content and biodegradability of particles from each source of wet weather flow pollution

	VSS/SS (g.g^{-1})			BOD5p/SS ($\text{gO}_2.\text{g}^{-1}$)			CODp/SS ($\text{gO}_2.\text{g}^{-1}$)			CODp/BOD5p ($\text{gO}_2.\text{gO}_2^{-1}$)		
	1 st dec.	median	9 th dec.	1 st dec.	median	9 th dec.	1 st dec.	median	9 th dec.	1 st dec.	median	9 th dec.
Waste waters	0.8	0.9	0.9	0.7	0.7	0.9	1.5	1.6	1.8	1.6	2.6	3.2
Runoff	0.4	0.5	0.6	0.1	0.2	0.2	0.7	1.0	1.3	1.9	5.0	7.9
<i>(l) Sewer</i>	0.6	0.7	0.8	0.3	0.4	0.7	0.8	1.1	1.5	1.1	2.5	3.6
Outlet	0.6	0.7	0.8	0.3	0.4	0.6	1.0	1.2	1.5	1.9	2.6	3.2

We notice that particles conveyed in wet weather flows at the catchment outlet are less mineral than runoff particles. This enrichment in organic matter can not only be explained by the addition of the waste water solids but is also linked to the characteristics of the particles eroded inside the sewer.

Particles eroded inside the sewer are rich in organic matter, with a median content of volatile solids of 67% (compared to 86% for waste water solids) and a median BOD5 content of $0.42 \text{ gO}_2.\text{g}^{-1}$ (compared to $0.75 \text{ gO}_2.\text{g}^{-1}$ for waste waters). They show also a good level of biodegradability. The CODp/BOD5p ratio of particles from exchanges with in-sewer stocks varies between 1.5 and 3.6. This is comparable to

the ratios measured for waste water particles and distinctly superior to the ratios measured for runoff.

It is noticeable that organic matter content of particles eroded inside the sewer is far superior to the values measured for the main sewer deposits (type A deposits in the classification of Crabtree, 1989). The percentage of volatile solids in sewer deposits from the Marais catchment is inferior to 30%, which is an accordance with other literature values (Verbanck, 1992; Crabtree, 1989; Bachoc, 1992). This apparent contradiction between the characteristics of particles eroded inside the combined sewer during rain events and characteristics of particles of sewer deposits had already been suggested by Bachoc (1992) on the base of very rough estimations and is confirmed by our study.

Correlation analysis indicate that the organic matter content of particles eroded inside the sewer decreases with the maximal intensity of the rain event. However the VSS/SS ratio remains superior to 49% for all rain events studied. No correlation could be found between the characteristics of the rain event and the COD_p/BOD_p ratio. During the rain event the VSS/SS ratio evaluated for particles originating from inside the sewer varies in a wide range, generally between 40 to 80%, with the highest VSS content at the beginning of the rain event and the lowest at the end. We did not notice a systematic and significant decrease of the VSS content during peak flows, which means that even when the energy of the flow is maximal there is almost no erosion of the mineral sewer deposits.

These results mean either that there is a sorting out of sewer deposits with only fine and organic particles being eroded, or that particles eroded during wet weather flows originate from an other type of in-sewer pollution stock. According to the literature, different types of deposits can be identified in a combined sewer. The mineral Type A deposits represent the main part of the sediment volume but more

organic sediments could be found at the interface between type A deposits and sewage (Ristenpart, 1995; Verbanck, 1995; Arthur and Ashley, 1998) as well as in the form of biofilms growing on the walls of the sewer. A detailed analysis of the characteristics and the quantity of the different types of deposits present in the combined sewer of the “Marais” catchment would be necessary in order to identify clearly the source of particles inside the sewer.

Settling velocity distributions of the SS loads from the different sources

Calculation method. The distribution of the SS load from each source into different settling velocity classes has been calculated for six rain events, for which settling velocities have been measured experimentally at the catchment outlet and in the runoff from three streets. These six rain events are of various characteristics, with rain duration from 48 mn to 7 h, rain depths from 6 to 19 mm and maximal intensities over 5 minutes from 7 to 52 mm/h.

We considered four classes of settling velocities which are: $V_c < 0.002 \text{ cm.s}^{-1}$, $0.002 < V_c < 0.02 \text{ cm.s}^{-1}$, $0.02 < V_c < 0.2 \text{ cm/s}$ and $V_c > 0.2 \text{ cm.s}^{-1}$. The following calculation method was used for each pollution source :

- Waste waters. The median of the settling velocity distribution curves measured during dry weather flow was used.
- Runoff. For each rain event, the mean of the three settling velocity distribution curves measured for street runoff was calculated and attributed to the total SS mass from streets and yards. For roof runoff, two different hypotheses were tested. Results are given for both hypotheses. Hypothesis 1: the settling velocity distribution was supposed to be identical to the one established for street runoff. Hypothesis 2: it was supposed that roof runoff particles are mainly very fine particles originating from atmospheric fallout and thus that their settling velocities are inferior to 0.002 cm.s^{-1} .
- Exchanges with in-sewer pollution stocks. For each class of settling velocities, the mass of particles coming from inside the sewer

was calculated as the difference between the mass measured at the outlet and the mass calculated for waste waters and runoff.

Results. Results concerning the distribution of the SS load from each wet weather pollution source into four settling velocity classes are summarised in Figure 4.

Settling velocities of particles from wet weather flows at the “Marais” outlet appear to be globally superior to those measured for runoff and for dry weather flow. This means first that most particles from the runoff are not liable to settle during their transport in the sewer, and secondly that exchanges with in-sewer pollution stocks are a source of particles with globally higher settling velocities than runoff particles.

According to our calculations (Figure 4), particles eroded inside the sewer during the rain event cover the whole range of settling velocities from less than 0.002 cm.s^{-1} to more than 0.2 cm.s^{-1} . However, the most important settling class is $0.02 < V_c < 0.2 \text{ cm.s}^{-1}$, which contains between 34 and 48% of the particles eroded in the sewer.

The exchanges with sewer sediments are the main source of particles for all classes of settling velocities, though the percentage of particles originating from this source is superior for particles with a settling velocity superior to 0.002 cm.s^{-1} than for particles with settling less than 0.002 cm.s^{-1} .

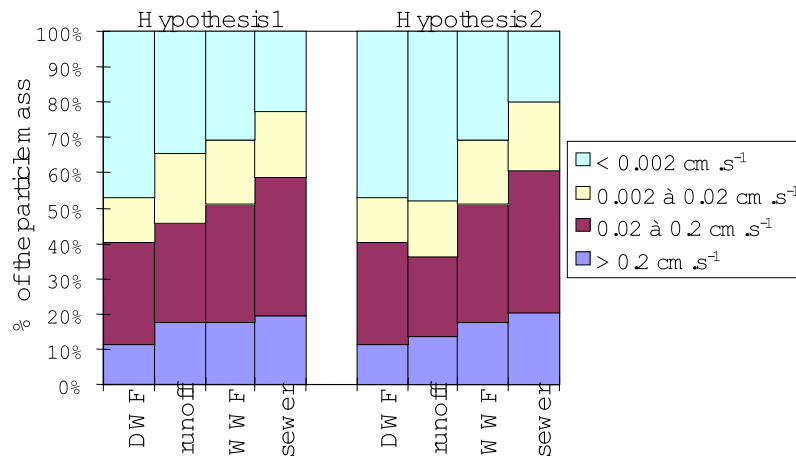


Figure 4 : Distribution of SS masses from different sources between into 4 settling velocity classes

CONCLUSION

The results obtained up on the “Marais” experimental catchment, in central Paris, underline the fact that a combined sewer network is not only a transport system, but also a physical and chemical reactor which affects the quality of urban waters by its characteristics.

Entry-exit mass totals at the scale of the catchment and for an important number of rain events showed that exchanges with in-sewer pollution stocks make up the main source of wet weather flow pollution for suspended solids, volatile solids, particle bound COD and BOD5, and copper. This result is of prime importance from the point of the management of wet weather flow pollution. An important reduction of CSO pollution could be reached through the reduction of in-sewer pollution stocks.

Particles eroded inside the sewer system during wet weather seem to accumulate during dry weather periods and are eroded all along the rain event, proportionally to the energy of the flow. These particles were found to be very organic and biodegradable. Their settling velocities are globally superior to those of runoff particles but however inferior to 0.2 cm.s^{-1} for 80% for the particle mass. At first sight, particles eroded during rain events seem very different from the gross and mineral particles which form the main part of sewer

deposits. They could originate from the deposition of waste water solids or from the growth of micro-organisms (like biofilms) during dry weather periods. Further research is needed in order to identify this source of particles inside the sewer and to establish its mechanisms of formation and erosion.

For cadmium, lead and zinc, it was demonstrated on the contrary that roof runoff provides the main source of wet weather flow pollution on the “Marais” catchment, due to the erosion of roof covering materials. In order to reduce significantly the load of these heavy metals in the CSO it appears necessary to reduce their sources in town, in particular via a more judicious choice of the materials used for buildings.

Moreover, we noticed that there is a change in the chemical form of these metals during the transport in the sewer, with probably a fraction of the dissolved metals being adsorbed on sewer sediments. This hypothesis has to be confirmed by a detailed analysis of sewer sediments.

ACKNOWLEDGEMENTS

This project was financially supported by the six French Water Agencies, the municipality of Paris, the “Ile de France” Regional Council, the French Ministry of Research and the “Laboratoire Central des Ponts et Chaussées”.

REFERENCES

Artières O. (1987) Combined sewer sediments. Ph D Thesis, University Louis Pasteur, ENITRTS, Strasbourg, France, 214p. (in French).

Ashley R.M, Wotherspoon D.J.J., Coghlan B.P. and McGregor I. (1992) The erosion and movement of sediments and associated pollutants in combined sewers. *Wat. Sci. Tech.*, **25**(8), 101-114.

- Bachoc, A. (1992) Solids transfer in combined sewer networks. Ph.D. Thesis, Institut National Polytechnique de Toulouse, Toulouse, France, 281p + appendices (in French).
- Balades J.D., Guichard Th., Legret M. and Madiec H. (1994) Reservoir vault structures for the management of urban runoff pollution. *TSM*, **11**, 631-638 (in French).
- Boller M. (1997) Tracking heavy metals reveals sustainability deficits of urban drainage systems. *Wat. Sci. Tech.*, **35(9)**, 77-87.
- Chang M. and Crowley C. (1993) Preliminary observations on water quality of storm runoff from four selected residential roofs. *Wat. Res. Bul.*, **29(5)**, 777-783.
- Chancelier J.Ph., Chebbo G. and Lucas Aiguier E. (1998) Estimation of settling velocities. *Wat. Res.*, **32(11)**, 3461-3471.
- Chebbo, G. (1992) Solids in urban wet weather discharges: characteristics and treatability. Ph.D. Thesis, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, Paris, France, 410p + annexes (in French).
- Colandini V. (1997) Effects of a porous pavement with reservoir structure on runoff water: water quality and fate of heavy metals. Ph D Thesis, University of Pau, LCPC Nantes, France, 171p. + annexes (in French).
- Constant A. (1995) Evaluation of the pollution of runoff waters from Paris ring road. *TSM*, **11**, 809-810 (in French).
- Crabtree R.W. (1989) Sediments in sewers. *J. Inst. Wat. Env. Man.*, **3**, 569-578.
- Danneker W., Au M. and Stechmann H. (1990) Substance load in rainwater runoff from different streets in Hamburg. *Sci. Tot. Env.*, **93**, 385-392.
- Gautier A. (1998) Contribution to a better knowledge of the functioning of urban runoff infiltration ponds. Ph D Thesis, INSA, Lyon, France, 204p. (in French).

Geiger W. F. (1986) Variation of runoff quality and resulting pollutant retention strategies. *Proceedings of the 2nd Wageningen conference on Urban Storm Water Quality and Ecological Effects upon Receiving Waters*, Wageningen, Netherlands, pp. 71-91.

Gromaire-Mertz M.C., Garnaud S., Gonzalez A. and Chebbo G. (1999) Characterisation of urban runoff pollution in Paris. *Wat. Sci. Tech.* **39**(2), 1-8.

Gromaire-Mertz M.C. (1998) Urban wet weather pollution in combined sewer networks. Characteristics and origins. PhD Thesis, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, Paris, France, 507 p. + annexes (in French).

Herrmann R., Daub J. and Striebel T. (1992) Evaluation of the quality of urban runoff. Published in : *Schadstoffe im Regenabfluss II*. Institut für Siedlungswasserwirtschaft, University of Karlsruhe, volume 64, p. 113-145 (in German).

Hogland W., Berndtsson R. and Larson M. (1984) Estimation of quality and pollution load of combined sewer overflow discharge. *Proceedings of the 3rd International Conference on Urban Storm Drainage*, Göteborg, Sweden, vol. 3, p. 841–850.

Krejci, V., Dauber, L., Novak, B. and Gujer, W. (1987) Contribution of different sources to pollutant loads in combined sewers. *Proceedings of the 4th International Conference on Urban Storm Drainage*, Lausanne, Swizerland, pp. 34-39.

Ranchet J., Penaud F., Le Grand R., Constant A., Obry P. and Soudieu B. (1993) Comparison of a paved street and a porous street from the point of view of their hydraulic behaviour and of their impact on runoff pollution.. *Bulletin de liaison du Laboratoire des Ponts et Chaussées*, **188**, 67-71 (in French).

Rossi L. (1998) Quality of urban runoff waters. Ph D Thesis n°1789, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, Swizerland, 303p. + annexes (in French).

Saget A. (1994) Data base on stormwater quality: distribution of discharged pollutant loads and sizes of interception constructions. PhD Thesis, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, Paris, France, 333p. (in French).

Sakakibara T. (1996) Roof runoff storm water quality. *Proceedings of the 7th International Conference on Urban Storm Drainage*, Hannover, pp. 157-162.

Shinoda T. (1990) Comparative study on surface runoff by stormwater infiltration facilities. *Proceedings of the 5th International Conference on Urban Storm Drainage*, Osaka., pp. 783-788.

Van Dam C.H., Scholter M. and Van De Ven F.H.M. (1989) Urban water quality in Lelystad ; rainfall and runoff from selected surfaces. *Proceedings of the 2nd Wageningen conference on Urban Storm Water Quality and Ecological Effects upon Receiving Waters*, pp. 25-37.

Verbanck M.A. (1992) Field investigations on sediment occurrence and behaviour in Brussels combined sewers. *Wat. Sci. Tech.* **25**(8), 71-82.

Xanthopoulos C. and Hahn H.H. (1993) Anthropogenic pollutants wash-off from street surfaces. *Proceedings of the 6th International Conference on Urban Storm Drainage*, Niagara Falls, pp. 417-422.

V.3 – TRANSFERT DES METAUX TRACES EN RESEAU D'ASSAINISSEMENT UNITAIRE : CAS PARTICULIER DU BASSIN VERSANT DU MARAIS A PARIS

V.3.1 – Caractérisation des dépôts en réseau d'assainissement unitaire

V.3.1.1 – Classification des dépôts

Les dépôts qui se forment en réseau d'assainissement unitaire ont été classés par Crabtree (1988) en se basant sur leur aspect. Il a ainsi défini 4 types de dépôts distincts (Figure V.2) :

- ⇒ Type A : dépôt grossier en fond de collecteur, peu organique ;
- ⇒ Type B : dépôt de type A consolidé ;
- ⇒ Type C : dépôt fin, mobile, organique, à la surface de A ;
- ⇒ Type D : biofilms bactériens se situant dans la zone de battement des eaux usées de temps sec.

Ces dépôts ne se retrouvent pas de façon systématique tout au long des différentes antennes et collecteurs, des conditions spécifiques étant nécessaires à leur existence (cassure de pente, débit d'eau faible ...). En effet, sur le bassin versant du Marais, Ahyyerre *et al.* (1998) ont effectué une cartographie des différents dépôts présents dans le réseau d'assainissement. Leurs résultats montrent que les biofilms ne se développent que dans les trois collecteurs principaux, tout comme la couche concentrée (type C) qui est préférentiellement retrouvée en amont du bassin versant. Par contre, les dépôts de types A et B sont retrouvés un peu partout, dans les antennes et les collecteurs principaux.

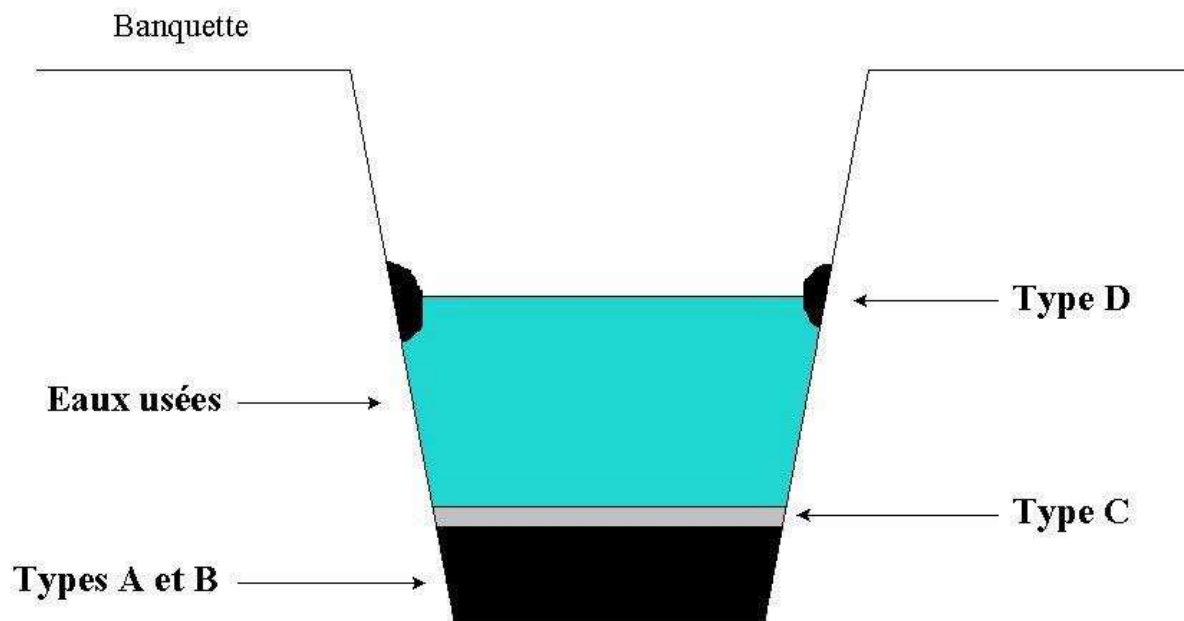


Figure V.2 : Localisation des 4 types de dépôts en réseau d'assainissement unitaire (selon Crabtree, 1988)

V.3.1.2 – Teneurs métalliques dans les dépôts du réseau d'assainissement unitaire du Marais à Paris

Les métaux traces ont été mesurés dans trois types de dépôts (A-B, C et D) prélevés lors de la cartographie du réseau d'assainissement du bassin versant du Marais par Ahyerre *et al.* (1998), les dépôts de type A et B ayant été fractionnés en deux catégories (supérieure et inférieure à 400 μm). La fraction inférieure à 400 μm permet de caractériser ainsi le dépôt fin. Les teneurs de Cd, de Cu, de Pb et de Zn sont rassemblées dans le Tableau V.2 (Annexe V.1), ainsi que les résultats d'études antérieures sur des dépôts de même nature (Michelbach et Wöhrle, 1993 ; Delattre et Bertrand-Krajewski, 1996 ; Artières, 1987 ; Desbordes, 1994 ; Förstner et Wittman, 1981 ; Novotny *et al.*, 1993 ; Flores-Rodriguez, 1992 ; Moreno-Caselles *et al.*, 1997).

Tableau V.2 : Teneurs métalliques dans différents types de particules en réseau d'assainissement : comparaison avec des échantillons de nature semblable (valeurs en mg.kg^{-1} m.s.)

Echantillon	Cd	Cu	Pb	Zn	Référence	
Biofilm (unitaire ; n = 6)	13,1	2 909	3 895	21 388	(médiane)	Ce travail
Biofilm (unitaire ; n = 3)	1,2	130	69	1 368	(médiane)	Michelbach et Wöhrle (1993)
Couche concentrée (unitaire ; n = 6)	1,0	131	214	1 264	(médiane)	Ce travail
Sédiments (unitaire) < 400 μm (n = 11) > 400 μm (n = 11)	5,1 1,9	908 189	1 936 1 369	4 320 3 022	(médiane)	Ce travail
Sédiments (unitaire ; n = 3)	0,3	30	17	260	(médiane)	Michelbach et Wöhrle (1993)
Sédiments (unitaire)	0,3 – 10,6	25 – 830	15 – 1 400	150 – 10 100		Delattre et Bertrand-Krajewski (1996)
Sédiments (unitaire)	3,0 – 3,4	130 – 412	485	172 – 1 000		Artières (1987)
Sédiments (unitaire ; n = 6)	0,3 – 10,4	–	261 – 665	–		Desbordes (1994)
Sédiments (unitaire) [☒]	6,7	225	565	801	(moyenne)	DSEA (1995)
Sédiments (unitaire)	10,0	700	450	2 600		Förstner et Wittman (1981)
Bassin de retenue (unitaire + pluvial ; n = 31)	6,0	66	274	321	(moyenne)	Novotny <i>et al.</i> (1993)
Bassin de retenue (unitaire ; n = 20)	795*	550	465	3 030		Flores-Rodriguez (1992)
Boues STEP (n = 10)	4,3	372	157	1 006	(médiane)	Moreno-Caselles <i>et al.</i> (1997)
Norme épandage	20	1 000	800	3 000		NFU 44-041

* Pollution industrielle de ce site : usine de production de batterie sur le bassin versant

☒ Bilan de la qualité globale des dépôts tamisés à 2 mm du réseau d'assainissement du Val-de-Marne de 1991 à 1994

Dans le réseau d'assainissement du Marais, les métaux sont très concentrés dans les biofilms, et plus faiblement dans le dépôt fin et grossier et la couche concentrée. En effet, les teneurs dans les biofilms sont de 3 à 13 fois plus fortes que dans les autres dépôts pour le cadmium, de 3 à 22 fois pour le cuivre, de 2 à 18 pour le plomb, et de 5 à 17 fois pour le zinc. Les métaux sont légèrement plus abondants dans la fraction fine du dépôt que dans la fraction grossière (de 1,5 à 5 fois). Les

teneurs métalliques du réseau d'assainissement du Marais sont importantes, se situant le plus souvent au dessus des valeurs relevées dans la littérature, notamment par comparaison avec le réseau d'assainissement du Val-de-Marne qui se situe en périphérie sud-est de Paris (DSEA, 1995), sauf dans le cas du cadmium dont l'origine industrielle est certainement plus importante dans ce département que sur le site du Marais. La réutilisation agricole des boues du réseau de Paris poseraient clairement des problèmes environnementaux du fait que les teneurs de Pb et de Zn excèdent les normes de qualité pour l'épandage.

V.3.2 – Devenir des métaux traces issus des eaux de ruissellement lors de leur transfert en réseau d'assainissement unitaire

V.3.2.1 – Problématique

Le transfert des métaux issus des eaux de ruissellement par temps de pluie fait appel à de multiples processus schématisés à la Figure V.3. Les métaux pénètrent dans le réseau d'assainissement sous formes dissoute et particulaire suite à l'apport de diverses eaux de ruissellement (toitures, cours internes et chaussées). Des réactions d'adsorption-désorption peuvent ensuite se produire entre les matières particulaires (les stocks de dépôts en réseau ou encore les matières en suspension dans l'effluent) tout au long du transport dans le réseau, les métaux ressortant du bassin versant toujours sous formes particulaire et dissoute.

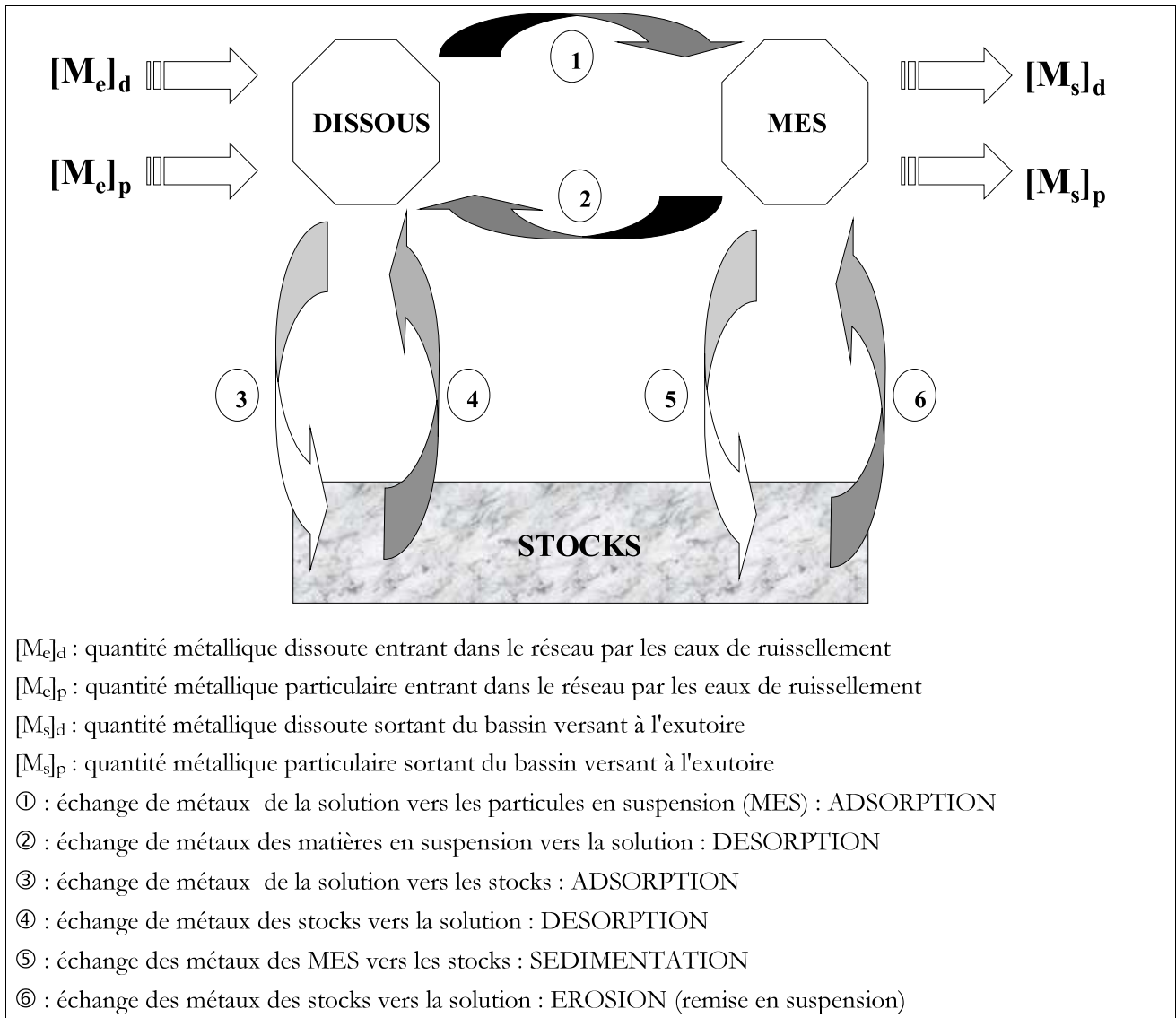


Figure V.3 : Schématisation des échanges pouvant se produire dans le réseau d'assainissement par temps de pluie

D'après les premières recherches de Gromaire-Mertz (1998), les bilans entrées-sortie sur les quatre métaux traces font apparaître deux points importants : d'une part une "perte" importante de métaux dissous et un "gain" de métaux sous forme particulaire. Ainsi, Gromaire-Mertz (1998) émet l'hypothèse qu'il existe, d'une part une adsorption des métaux dissous sur les particules en suspension et notamment les particules érodées dans le réseau, et d'autre part une fixation d'une partie des métaux dissous sur les stocks permanents du réseau, tels que les corps du dépôt ou encore éventuellement les fines pellicules de biofilm. Le réseau se comporterait donc comme un "puits" à métaux. Mais, la non connaissance des caractéristiques des particules érodées et de la quantité métallique érodée par temps de pluie ne lui a pas permis d'approfondir ses investigations. Au mois de Novembre 1998, Ahyerre *et al.* (1998) ont entrepris des expériences sur un tronçon du réseau d'assainissement du Marais afin d'évaluer la quantité et la qualité des particules susceptibles d'être érodées par temps de pluie (paragraphe suivant). Les analyses de métaux traces sur de tels

échantillons permettent d'estimer la quantité de métaux érodés lors d'une pluie (échange © de la Figure V.3). La caractérisation métallique des particules des différents dépôts présents dans le réseau d'assainissement et la connaissance de la quantité métallique érodée vont peut-être permettre de mieux comprendre le transfert des métaux traces dans le réseau du Marais par temps de pluie.

V.3.2.2 – Transfert des métaux traces en réseau unitaire : apport de la connaissance des charges érodées

La simulation de l'érosion des dépôts par un événement pluvieux a été menée sur un tronçon de 150 mètres dans le collecteur Vieille du Temple, un des trois collecteurs principaux du bassin versant du Marais. Sur ce site amont, les quatre types de dépôts existent en quantité importante. Les débits appliqués dans le collecteur sont du même ordre de grandeur que les débits engendrés par les événements pluvieux pour lesquels les bilans entrées-sortie ont été calculés (n = 11). Les quantités métalliques susceptibles d'avoir été érodées ont été obtenues par calcul par multiplication de la quantité de MES issue du dépôt en réseau calculée par Gromaire-Mertz (1998) et la médiane des teneurs métalliques mesurées lors des expériences d'érosion de Ahyerre *et al.* (1998). La mesure de MES de Gromaire-Mertz (1998) s'appuie également sur un bilan entrées-sortie sur ce paramètre. Le Tableau V.3 présente pour chaque pluie, les quantités particulières de zinc pénétrant dans le réseau d'assainissement, érodées, sortantes à l'exutoire par temps de pluie et les quantités présentes dans l'ensemble des stocks du réseau d'assainissement du bassin versant du Marais (les résultats des autres métaux, rassemblés en Annexe V.2, présentent les mêmes tendances).

Tableau V.3 : Comparaison entre les quantités de zinc particulière entrant, érodées, sortantes par temps de pluie et stockées dans le réseau d'assainissement unitaire du bassin versant urbain du Marais (valeurs en grammes par événement pluvieux)

Pluie	Zinc entrant (eaux de ruissellement)	Zinc érodé (dépôts)	Zinc sortant à l'exutoire	Zinc stocks réseau
05/07/96	3 245	770	6 646	601 802
06/08/96	6 106	2 182	12 454	
20/08/96	1 595	860	4 920	
22/08/96	1 993	562	2 804	
03/12/96	658	344	3 163	
05/05/97	565	485	2 718	
06/05/97	1 082	982	7 462	
16/05/97	296	921	4 870	
11/06/97	1 281	387	3 340	
13/06/97	749	352	2 950	
30/06/97	1 041	1 181	6 384	

Les masses métalliques érodées représentent 11 à 20 % de la masse particulaire retrouvée à l'exutoire par temps de pluie, et seulement de 0,1 à 0,4 % de la masse totale présente dans le réseau

d'assainissement calculée à l'aide des stocks (biofilm, couche concentrée et dépôt grossiers) mesurés par Ahyerre *et al.* (1998). Les métaux contenus dans les stocks en réseau représentent un puits considérable de métaux lourds, ces derniers apparaissant s'y accumuler. D'après les bilans effectués par temps sec (Cf. Chapitre IV), les quantités métalliques apportées par les eaux usées ne suffisent pas à expliquer celles contenues dans le réseau. Il y aurait donc, soit une sédimentation de particules chargées pendant les événements pluvieux, soit un processus d'enrichissement de ces dernières durant la pluie, ce qui étayerait l'hypothèse d'adsorption de métaux dissous durant la pluie.

L'information donnée par cette quantité de métal érodée par temps de pluie permet de poursuivre la réflexion sur les processus se produisant par temps de pluie et notamment ceux concernant les métaux dissous. En effet, la connaissance, certes approximative du terme érosion du dépôt (⑥ d'après la Figure V.3), permet selon certaines hypothèses d'obtenir des ordres de grandeur sur les échanges ① et ③ caractérisant l'adsorption des métaux dissous sur les particules en suspension et sur les différents stocks. Les deux hypothèses principales sont les suivantes :

⇒ Premièrement, on considère que la sédimentation des particules entrant dans le réseau d'assainissement est nulle (⑤). Cette hypothèse s'appuie sur les vitesses de chute des particules mesurées par Gromaire-Mertz (1998). En effet, ces dernières sont nettement plus faibles pour les particules contenues dans les eaux de ruissellement que pour celles transitant à l'exutoire. Par ailleurs, les volumes importants pénétrant dans le réseau par temps de pluie favorisent plutôt une érosion qu'une sédimentation. Ainsi, l'effluent est probablement capable de transporter jusqu'à l'exutoire les particules entrant dans le réseau. Il faut bien faire attention que ces mesures de vitesse de chute concernent uniquement les particules qui ont été prélevées, une sélection de ces dernières a pu être faite lors du prélèvement (ségrégation de la part du préleveur). Ainsi des vitesses de chute plus fortes concernant une catégorie de particules peuvent se produire aux entrées dans le réseau.

⇒ Deuxièmement, les conditions physico-chimiques du milieu ont tendance à limiter la désorption des métaux particuliers en dissous (échanges ② et ④), et ainsi favorisent les réactions d'adsorption ou de complexation. Le pH supérieur ou égal à 7 dans les eaux du réseau d'assainissement induit une augmentation de la forme particulaire des métaux traces (les métaux sont à près de 90 % sous forme particulaire à l'exutoire du bassin versant du Marais par temps de pluie). Par ailleurs, l'abondance de particules dans le réseau (stocks et remise en suspension), et les conditions hydrauliques dans le réseau augmentent les échanges entre les substances dissoutes et les particules. Ainsi, les différents termes associés à la désorption sont considérés nuls. Il faut toutefois garder à l'esprit que lorsque les particules sont déposées, elles subissent une diagénèse qui entraîne à

la fois un relargage de métaux dissous et une complexation et une précipitation de ceux-ci sous forme de sulfures métalliques (Bussy, 1996). L'importance relative de ces deux mécanismes est inconnue en réseau d'assainissement unitaire.

Selon ces deux hypothèses, les équations bilans des métaux particuliers et dissous s'écrivent :

$$\Rightarrow [M_s]_d = [M_e]_d - \textcircled{1} - \textcircled{3} \text{ (équation bilan 1),}$$

$$\Rightarrow [M_s]_p = [M_e]_p + \textcircled{1} + \textcircled{6} \text{ (équation bilan 2).}$$

Le calcul précédent de la masse métallique érodée $\textcircled{6}$ permet d'évaluer le terme $\textcircled{1}$ représentant l'adsorption des métaux dissous sur les MES. L'estimation des échanges entre les métaux dissous entrant dans le réseau d'assainissement et les stocks et les particules en suspension dans l'effluent a pu être entreprise. Le cas du zinc est détaillé (Tableau V.4), les résultats concernant les autres métaux sont rassemblés en Annexe V.3.

Tableau V.4 : Estimations des quantités de zinc dissoutes échangées avec les particules en suspension et les stocks dans le cas du zinc (valeurs en grammes par événement)

Pluie	Zinc entrant (eaux de ruissellement)	Echange $\textcircled{1}$ (adsorption sur les MES)	Echange $\textcircled{3}$ (adsorption sur les dépôts)	Zinc sortant à l'exutoire
05/07/96	12 733	2 631	6 644	3 458
06/08/96	13 813	4 166	9 327	320
20/08/96	7 538	2 465	4 961	111
22/08/96	7 147	249	5 790	1 108
03/12/96	5 908	2 160	3 181	566
05/05/97	5 002	1 667	3 310	24
06/05/97	16 678	5 398	10 407	873
16/05/97	7 300	3 652	3 408	240
11/06/97	4 904	1 672	3 102	130
13/06/97	3 319	1 849	827	644
30/06/97	9 828	4 162	4 630	1 036

Sur la quantité de zinc entrant par les eaux de ruissellement, il y aurait entre 3 et 56 % de zinc dissous adsorbé sur les MES, de 25 à 81 % de zinc adsorbé sur les stocks, et de 0 à 27 % de zinc sortant du bassin versant du Marais. Ceci montre que les stocks en réseau d'assainissement se comporteraient comme un puits à métaux. Cependant, ces mêmes résultats n'ont pas été obtenus pour les trois autres métaux traces étudiés. En effet, pour le cadmium, le cuivre et le plomb, les contributions $\textcircled{1}$ et $\textcircled{3}$ sont tantôt positives, tantôt négatives. Plusieurs raisons peuvent expliquer ces différences d'un événement pluvieux à un autre :

\Rightarrow une surestimation des métaux particuliers entrant : en effet, Gromaire *et al.* (1999) ont insisté sur le fait que l'extrapolation des données mesurées pour quelques eaux de

ruissellement à l'ensemble du bassin versant pouvaient engendrer des déséquilibres dans les bilans : ceci concerne essentiellement le cas du plomb ;

⇒ les incertitudes (incertitude globale de prélèvement et d'analyse) concernant les mesures de la masse métallique à l'exutoire du bassin versant ($\pm 30\%$) peuvent expliquer la plage de résultats (notamment le cadmium) ;

⇒ en comparant les charges métalliques, on remarque que les particules érodées (par l'expérience de Ahyerre *et al.*, 1998) sont nettement moins chargées que les particules des stocks de type A-B et D, mais très semblables à ceux de type C. Ainsi, dans le tronçon de collecteur test de Vieille du Temple, une pluie n'éroderait que la partie superficielle du dépôt, à savoir une couche dense à la surface du dépôt grossier. Mais, cette situation est probablement particulière et limitée essentiellement à l'amont du bassin versant. Ainsi, en d'autres points du réseau, la pluie pourrait provoquer l'érosion et l'entraînement de particules des autres types de stocks beaucoup plus chargés en métaux traces. Les charges érodées mesurées par cette expérience conduiraient donc à sous-estimer la masse métallique érodée par temps de pluie. Cette incertitude sur cette masse métallique peut être la cause des contributions ① et ③ négatives trouvées pour certaines pluies.

V.3.3 - Conclusions

Les résultats, à la fois positifs et contradictoires, semblent refléter les incertitudes importantes qui existent aux différents niveaux de l'établissement de tels bilans entrées-sortie, et montrent les limites de cette méthode de calcul lorsque les réactions physico-chimiques se produisant à l'intérieur du réseau d'assainissement sont nombreuses, ce qui est le cas des métaux traces et de situations locales très hétérogènes. Les résultats obtenus ne font apparaître que des tendances, mais ils permettent également de préciser plusieurs mécanismes. Quel que soit le métal considéré, une fraction des dépôts présents dans le réseau d'assainissement est érodée et entraînée par temps de pluie et participe donc à la pollution métallique des eaux sortant du bassin versant (de 5 à 60 % des métaux particulaires). Par ailleurs, des échanges de métaux dissous s'effectuent avec les particules en suspension et les stocks. En effet, entre l'entrée et la sortie, on assiste à un enrichissement des particules en métaux traces et une disparition des métaux dissous, suggérant un phénomène d'adsorption. Ce phénomène est d'autant plus probable que l'érosion des stocks ne suffirait pas à expliquer les teneurs des particules mesurées à l'exutoire.

Toutefois, beaucoup de questions restent encore non résolues méritant des investigations nouvelles et ce à plusieurs niveaux :

⇒ connaître en d'autres endroits du réseau d'assainissement du bassin versant du Marais, la masse de métaux érodées en l'absence de cette couche dense. Ceci permettrait de mieux appréhender les masses métalliques réellement érodées lors d'un événement pluvieux. En effet, l'extrapolation de l'expérimentation menée sur le tronçon du collecteur Vieille du Temple à l'ensemble du réseau semble incertaine et reflète le cas d'un site amont particulier.

⇒ étudier plus finement les réactions d'adsorption–désorption qui sont susceptibles de se produire dans le réseau d'assainissement entre les particules en suspension et les particules des différents stocks. Des simulations en laboratoire pourraient tenter de reproduire en réacteur les conditions du réseau, et de suivre par ajout de métaux dissous ou de particules de dépôts, les cinétiques d'adsorption des métaux dissous ou de désorption de métaux particuliers (sous l'influence ou non de facteurs physiques tels que l'agitation, ou chimiques par des effets de pH ou d'oxygénation). Ces données permettraient de montrer si l'hypothèse d'une adsorption d'une majeure partie des métaux lors du transit des eaux de ruissellement dans le réseau est réaliste. Une telle investigation demande toutefois une réflexion approfondie sur les mécanismes physiques, chimiques et biologiques qui peuvent entrer en jeu.

⇒ pour s'affranchir du problème des stocks importants en réseau d'assainissement (le cas du bassin versant du Marais est particulier dans le sens où plusieurs secteurs sont saturés en dépôts et devraient être curés), des mesures de bilans entrées–sortie devraient être renouvelés lorsque le réseau sera moins engorgé. Ces bilans pourraient montrer que la formation et l'enrichissement en métaux des dépôts se produit non seulement par temps sec, mais également par temps de pluie.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE V

Ahyerre M., Saad M. et Chebbo G. (1998). Mécanismes de formation et d'érosion des dépôts dans le réseau d'assainissement du bassin versant expérimental du Marais à Paris, **Rapport intermédiaire sur l'Evaluation des stocks de pollution dans les dépôts du réseau d'assainissement du Marais**, CEREVE – AESN, 118 p.

Artières O. (1987). Les dépôts en réseau d'assainissement unitaire : origine, caractéristiques, pollution, transport, **Thèse de Doctorat**, Université Louis Pasteur de Strasbourg, 209 p.

Bussy A.-L. (1996). Mobilité des métaux dans un système fluvial urbain, **Thèse de Doctorat**, Université Paris XII – Val de Marne, 213 p. + annexes.

Crabtree R.W. (1988). A classification of combined sewer sediments types and characteristics, **Rapport Technique n°ER 324 E**, *Water Research Centre*.

Delattre C. et Bertrand-Krajewski J.-L. (1996). Caractérisation et traitabilité des sous-produits solides de l'assainissement, **Rapport intermédiaire**, GARIH - *Lyonnaise des Eaux*, 62 p. + annexes.

Desbordes I. (1994). Caractérisation et gestion des produits de curage des réseaux d'assainissement, **Mémoire de Mastère "Eau potable et assainissement"**, ENGEES / *Lyonnaise des Eaux*, 67 p.

DSEA. (1995). Bilan de la qualité des boues extraites du réseau d'assainissement départemental du Val-de-Marne de 1985 à 1994, **Rapport d'études**, 24 p. + annexes.

Ebbert J. C. et Wagner R. J. (1987). Contributions of rainfall to constituent loads in storm runoff from urban catchments, **Water Resources Bulletin**, 23 (5), 867 - 871.

Flores-Rodriguez J. (1992). Les métaux toxiques dans les eaux pluviales en milieu urbain : caractéristiques physico-chimiques, **Thèse de Doctorat**, Université Paris XII - Val de Marne, 229 p.

Förstner U. et Wittmann H. (1981). Metal pollution in the aquatic environment, Deuxième édition, Springer Verlag, 486 p.

Granier L., Chevreuil M., Carru A.M. et Létolle R. (1990). Urban runoff pollution by organochlorines (polychlorinated biphenyls and lindane) and heavy metals (lead, zinc and chromium), **Chemosphere**, 21 (9), 1101 - 1107.

Gromaire-Mertz M.-C. (1998). La pollution des eaux pluviales urbaines en réseau d'assainissement unitaire : caractéristiques et origines, **Thèse de Doctorat**, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, 507 p. + annexes.

Gromaire M.-C., Garnaud S., Saad M. et Chebbo G. (1999). Contribution of different sources to the pollution of wet weather flows in combined sewers, *Water Research*, soumis.

Laurenson F. (1998). Caractérisation de la charge métallique des eaux de temps de pluie, **Rapport final : phase II : contribution des différents réservoirs à la pollution des eaux de temps de pluie et impact du balayage mécanisé sur la qualité des eaux de ruissellement**, *LHRSP - NANCIE - Communauté Urbaine du Grand Nancy - AERM - Ville de Nancy - GEMCAE*, 45 p. + annexes.

Michelbach S. et Wöhrle C. (1993). Settleable solids in a combined sewer system, settling characteristics, heavy metals, efficiency of storm water tanks, **Wat. Sci. Tech.**, 27 (5/6), 153 - 164.

Moreno-Caselles J., Pérez-Murcia M.D., Pérez-Espinosa A. et Moral R. (1997). Heavy metal pollution in sewage sludges and agricultural impact, **Fresenius Envir. Bull.**, 6, 519 - 524.

Mottier V. et Boller M. (1992). Les eaux de ruissellement de toits : qualité et dynamique de la charge polluante, **Rapport bibliographique pour l'Institut Fédéral pour l'Aménagement, l'épuration et la protection des eaux**, *Allemagne*, 45 p.

Murakami T. et Nakamura E. (1990). Heavy metal characteristics of stormwater runoff, **Fifth International Conference on Urban Storm Drainage**, *Osaka (Japan)*, 433 - 438.

Novotny V., Wawrzyn W.G., Bachhuber J., Grant S., Windstrup K. et Schonter R. (1993). Sources and delivery of sediments contaminated by toxic metals to the North Avenue Dam, Milwaukee, WI, USA, **Wat. Sci. Tech.**, 28 (8/9), 103 - 116.

Quek U. et Förster J. (1993). Trace metals in roof runoff, **Water, Air, and Soil Pollution**, 68, 373 - 389.



TRANSFERT ET EVOLUTION GEOCHIMIQUE DE LA POLLUTION METALLIQUE EN BASSIN VERSANT URBAIN



Plan du mémoire



Introduction



Chapitre I: Contexte expérimental et validation des méthodes analytiques



Chapitre II: Retombées atmosphériques de métaux traces et d'ions majeurs en région parisienne



Chapitre III: Dépôts de rue



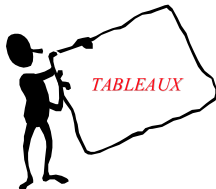
Chapitre IV: Eaux de ruissellement urbaines et eaux transitant à l'exutoire d'un réseau d'assainissement unitaire



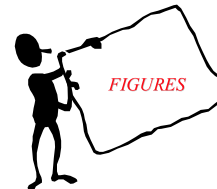
Chapitre V: Origines de la pollution métallique en milieu urbain et transfert des métaux traces en réseau d'assainissement unitaire



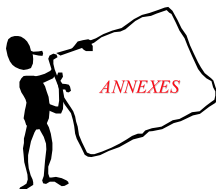
Conclusion générale et perspectives



Liste des Tableaux



Liste des Figures



Liste des Annexes



Publications

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

L'ensemble des résultats de ce travail (validation des méthodes analytiques, suivi des retombées atmosphériques de métaux traces en région parisienne, analyse de la pollution métallique dans les eaux pluviales urbaines et dans les dépôts en réseau d'assainissement) a permis d'approfondir les connaissances concernant le transport des métaux traces en milieu urbain par temps sec et par temps de pluie. A ce jour, ces résultats ont permis la rédaction de 7 manuscrits qui sont soumis ou en cours de publication dans des actes de colloque ou des revues internationales, un huitième étant en cours de traduction. Les principales conclusions et les problèmes encore non résolus sont synthétisés ci-après.

✎ LE BASSIN VERSANT DU MARAIS : un site original

La mise en place, en milieu urbain dense, d'un site atelier permettant, à l'aide d'un important réseau de prélèvements, le suivi de la qualité de l'eau depuis l'atmosphère jusqu'à l'exutoire d'un bassin versant est une étude unique en son genre. L'équipement du bassin versant urbain expérimental du Marais à Paris a permis de caractériser la pollution métallique à plusieurs niveaux : les retombées atmosphériques sèches et humides, les eaux pluviales urbaines par temps sec et par temps de pluie (toitures, cours internes, chaussées, exutoire) et les dépôts du réseau d'assainissement unitaire. Un dispositif aussi complet afin d'étudier le cheminement de l'eau en ville revêt un caractère original fort. La taille de ce bassin versant (42 hectares) permet de réduire notablement les erreurs dues à l'extrapolation bien que celles-ci n'en demeurent pas moins conséquentes. La prise en compte des incertitudes sur l'ensemble des résultats obtenus est indispensable pour garder le recul nécessaire vis à vis des interprétations effectuées. Les résultats globaux obtenus sont souvent représentatifs d'ordres de grandeur plutôt que de valeurs précises.

✎ VALIDATION DES METHODES ANALYTIQUES : une nécessité

Afin de réaliser un travail rigoureux et d'obtenir des analyses fiables, cette étude montre la nécessité d'une mise au point et d'une validation des protocoles analytiques employés pour la mesure des différentes espèces métalliques ou d'autres paramètres (matières en suspension, anions et cations majeurs, granulométrie, ...). Une standardisation des méthodes utilisées à travers les différentes études sur les métaux dans les eaux pluviales permettrait une meilleure comparaison des résultats d'un site à un autre. Sur les échantillons d'eaux et de particules urbaines, possédant des caractéristiques physico-chimiques très diverses (concentration de MES, matière organique, granulométrie par exemple), l'extraction des métaux à l'aide des acides nitrique-perchlorique à chaud semble, à travers ce travail, la technique la plus précise et répétable. Elle présente toutefois l'inconvénient notoire de sa durée (2 jours de digestion acide) et des risques de contamination et de

pertes résultant d'une digestion acide en récipient ouvert (bêchers en téflon). Une minéralisation en bombes fermées, sous flux de micro-ondes, permettrait certainement de diminuer les durées de minéralisation et probablement d'améliorer la précision des résultats. Dans le cas des eaux de pluie et des échantillons dissous (obtenus par filtration à 0,45 µm), une acidification par de l'acide nitrique à pH 1 est suffisante.

✎ **RETOMBÉES ATMOSPHERIQUES SECHES ET HUMIDES : des composantes essentielles de la pollution métallique urbaine**

A Paris, et en région parisienne de façon générale, les concentrations, les teneurs et les flux métalliques de déposition sèche et humide présentent une variabilité temporelle significative. Le zinc est l'élément métallique dont les quantités précipitées par temps sec et par temps de pluie sont les plus importantes (flux total de l'ordre de 120 µg.j⁻¹.m⁻²), devant le plomb (70 µg.j⁻¹.m⁻²), le cuivre (25 µg.j⁻¹.m⁻²) et le cadmium (0,5 µg.j⁻¹.m⁻²). Véhiculés essentiellement sous forme dissoute par l'eau de pluie (de 65 à 95 % du métal total), les métaux traces sont, à l'échelle annuelle, majoritairement déposés par voie sèche (de 70 à 80 % du flux total) suggérant ainsi une forte production de particules par les sources anthropiques urbaines. Bien que l'identification des sources soient délicate, car les aérosols peuvent avoir parcourus de grandes distances avant de se déposer, les métaux traces semblent essentiellement être émis par des sources de proximité, tels que le trafic automobile, l'incinération d'ordures ménagères ou le chauffage urbain. Les flux métalliques totaux sont en effet bien supérieurs à Paris et en banlieue qu'à 50 km (Fontainebleau). Cependant, l'analyse des éléments ioniques majeurs montrent que les transports à moyenne ou longue distance influencent également les flux mesurés à Paris. Par ailleurs, la contribution des retombées atmosphériques à la pollution des eaux de ruissellement peut être importante suivant l'événement pluvieux considéré. Ainsi, l'atmosphère est un compartiment du cheminement de l'eau dans la ville qu'il ne faut pas négliger.

✎ **DEPOTS SUR LES RUES : un stock difficile à déterminer**

Durant ce travail, l'élaboration d'une technique performante de prélèvement des dépôts des rues a été mise au point pour une réalisation à petite échelle (tronçon de rue). La caractérisation des dépôts sur la rue de Béarn montre que la charge métallique est essentiellement accumulée dans les caniveaux (de 70 à 90 % de la charge totale de la rue). La variabilité des dépôts sur l'ensemble des rues du bassin versant du Marais est importante et fonction de la densité du trafic, du stationnement et de la typologie de la rue. L'impact des dépôts accumulés par temps sec est difficile à appréhender du fait d'une ignorance de la dynamique de formation et d'entraînement de la charge métallique lors

d'une pluie, d'une influence forte de la méthode de prélèvement sur les résultats et donc de la définition du terme "stock mobilisable". Les méthodes de nettoyage de la voirie de Paris semblent peu efficaces sur les charges métalliques accumulées en surface à cause de leur action préférentielle sur les déchets et les particules de taille élevée.

☞ EAUX PLUVIALES URBAINES : des informations nouvelles

Parmi les trois types d'eaux de ruissellement prélevées, celles issues des toitures présentent les concentrations et les teneurs métalliques les plus élevées, devant les chaussées et les cours internes. Les matériaux de la toiture et de la descente de gouttière sont, sous l'action corrosive de l'eau de pluie (pH acide), des sources métalliques majeures de cuivre, de zinc et de plomb. Ainsi, les eaux de ruissellement des toitures représentent, pour les 4 métaux traces, 64 à 93 % (valeurs médianes) de la charge métallique globale pénétrant dans le réseau d'assainissement par temps de pluie. De plus, les retombées atmosphériques sèches et humides contribuent de 0 à 91 % (valeurs médianes) à la masse métallique véhiculée par les eaux de ruissellement des toitures, des chaussées et des cours internes, confirmant leur rôle majeur dans la pollution des eaux pluviales urbaines. Les eaux transitant dans le réseau d'assainissement par temps de pluie sont plus chargées en métaux traces que les eaux de temps sec, mais restent moins contaminées que les eaux de ruissellement des toitures. Plus les eaux urbaines transitent vers l'aval du bassin versant, plus les métaux sont sous forme particulaire (90 % à l'exutoire par temps de pluie) en relation avec une augmentation du pH et de la quantité de matières en suspension. Dans ce travail, le zinc est l'élément métallique le plus abondant en milieu urbain, devant le plomb, le cuivre et le cadmium.

☞ SPECIATION GEOCHIMIQUE DES METAUX PARTICULAIRES : une information complémentaire utile

Les prélèvements de particules urbaines sur un site géographique unique a permis d'approfondir les connaissances sur l'évolution de la mobilité géochimique des métaux traces lors de leur transport dans la ville. D'un caractère très labile au niveau de l'atmosphère (de 30 à 90 % du métal total), les métaux s'associent avec des matrices plus stables (composés organiques et minéraux) au fur et à mesure de leur transfert vers l'aval des réseaux d'assainissement. Cette baisse de labilité est d'une importance majeure pour la mise en place des modes de traitement des eaux pluviales urbaines ainsi que pour leur impact sur le milieu naturel. L'existence, en réseau d'assainissement, de diagénèse des dépôts par dégradation de la matière organique et / ou la remise en solution de métaux liés aux hydroxydes de fer et de manganèse n'est pas à exclure.

☞ RESEAU D'ASSAINISSEMENT : un rôle clé dans le transport des métaux traces

Le suivi des teneurs métalliques et l'estimation de la contribution du réseau d'assainissement à la pollution globale mesurée à l'exutoire par temps de pluie démontrent que le transport des eaux pluviales dans le réseau d'assainissement modifie le comportement des métaux traces. Mis à part le fait que les eaux de ruissellement de toitures soient les principales sources de métaux traces par temps de pluie, les bilans de masse entrées-sortie suggèrent une perte de métaux dissous et un gain de métaux particuliers. Les mécanismes physiques, chimiques et biologiques se produisant dans le réseau d'assainissement sont difficiles à évaluer quantitativement à l'échelle du bassin versant entier. Les expériences recréant une situation d'érosion des dépôts en réseau d'assainissement par temps de pluie sur une partie de tronçon d'un collecteur montrent que la quantité métallique érodée représenterait seulement 10 à 20 % de celle mesurée à l'exutoire. Un phénomène d'adsorption de métaux dissous sur les particules transportées par temps de pluie semble très probable bien que sa quantification demeure délicate.

☞ PERSPECTIVES : émergence de nouvelles questions et propositions de thèmes de recherche

Bien que la majeure partie des objectifs initiaux des deux programmes de recherche (Bassin Versant Urbain Expérimental et le PIREN-Seine) ait été atteinte, plusieurs aspects scientifiques et techniques mériteraient d'être approfondis et étudiés plus en détail.

Au niveau du compartiment atmosphérique, la poursuite et la diversification des prélèvements doit être entreprise. Les échantillonnages à pas de temps hebdomadaire sont intéressants pour étudier des évolutions temporelles à l'échelle de la saison ou de l'année, mais une analyse à l'échelle de l'événement pluvieux serait également judicieuse. Ceci permettrait notamment d'éviter les biais dus à l'évaporation de l'échantillon, ou à la perte possible de certains éléments (par volatilisation, adsorption, changement de phase), et d'une façon générale de réduire les modifications physico-chimiques qui peuvent se produire dans les échantillons. Par exemple, une filtration instantanée de l'eau de pluie au cours de sa collecte permettrait une meilleure évaluation de la répartition des métaux entre les phases dissoute et particulaire, les particules ne modifiant ainsi pas la composition de l'eau de pluie. Par ailleurs, la mesure régulière des teneurs métalliques dans les particules en suspension dans l'air semblent être un complément d'information utile et simple à mettre en œuvre par filtration des aérosols. Certains métaux traces pouvant être toxiques (cas du plomb et du cadmium essentiellement) pour l'homme en cas d'inhalation trop importante de particules sub-micrométriques, de tels prélèvements seraient donc d'un intérêt sanitaire majeur, et permettraient également

d'approfondir la relation entre les particules en suspension et les retombées effectives (détermination de vitesses de chute). Une réflexion doit être menée quant à la localisation de sites d'échantillonnage simultanés afin d'éviter les biais liés à leur environnement proche.

Les résultats concernant les eaux urbaines prélevées sur le bassin versant urbain du Marais montrent notamment que les eaux de ruissellement des toitures sont une source importante de la pollution métallique. Cependant, ce site expérimental est-il représentatif de la ville de Paris, ou encore de l'ensemble de son agglomération ? Le 3^{ème} arrondissement de Paris est un quartier ancien avec une forte abondance de toitures en ardoises et en zinc. En est-il de même à l'échelle de la ville toute entière ? La réponse à cette question est importante pour tenter ultérieurement d'effectuer des simulations, à l'aide de modèles, sur des bassins versants de plus grande taille, celui du Marais pouvant servir de référence. En effet, du fait de la lourdeur et du coût des différentes analyses, un programme de cette ampleur paraît difficile à mettre de nouveau en place dans un autre quartier de Paris. L'objectif est plutôt d'agrandir l'échelle de l'étude en partant de ce site expérimental, tout en descendant vers l'aval de l'agglomération, à savoir la station d'épuration d'Achères. La connaissance de la représentativité du bassin du Marais par rapport à l'ensemble de la ville est donc une nécessité, en particulier pour les eaux de ruissellement des toitures.

Des analyses complémentaires sont essentielles pour une meilleure compréhension des processus physico-chimiques, certains éléments pouvant être utilisés en tant que traceurs de pollution spécifique. L'étude de la granulométrie, de la conductivité, du pH, ou encore de la composition ionique (l'ammonium en particulier), doivent être systématiquement intégrés dans de tels programmes de recherche sur la pollution des eaux pluviales.

Les questions principales à l'issue de ce travail de recherche sont centrées sur les mécanismes de transport de la pollution métallique dans un réseau d'assainissement unitaire. Les expérimentations et les prélèvements réalisés lors de cette étude ne permettent pas d'expliquer l'ensemble des phénomènes observés. Quelles sont les réactions physico-chimiques qui se produisent par temps de pluie et comment expliquer, à l'aide de mesures expérimentales, la perte de métaux dissous lors du transfert dans le réseau d'assainissement ? Lebreton (1996)¹ a étudié l'impact de la mise en suspension de sédiments pluviaux urbains. Lors de brassages en réacteur, il apparaît que les concentrations métalliques dissoutes évoluent de façon importante au cours du brassage et d'une expérience à l'autre.

¹ Lebreton L. (1996). Impact de la mise en suspension de sédiments urbains : évaluation expérimentale de la mobilité des métaux (Zn, Pb, Cu, Cd, Fe, Mn), Thèse de Doctorat, Université Paris XII – Val de Marne, 418 p. + annexes.

Ces évolutions sont reliées à de nombreuses réactions chimiques telles celles d'oxydo-réduction, des précipitations / dissolutions, des réactions de sorption / désorption, ou encore de complexation. L'application d'une telle approche et d'un suivi précis des concentrations et des teneurs métalliques semblent pouvoir apporter des éléments de réponse (connaissance des cinétiques de fixation et de remobilisation ainsi que des facteurs les gérant). Une réflexion approfondie doit être préalablement menée pour élaborer une étude expérimentale sérieuse. Dans cette optique, l'analyse des sulfures serait nécessaire, ces composés étant des éléments clés dans la complexation et la précipitation des métaux traces dans les conditions anoxiques d'un dépôt en réseau. En réseau unitaire, la présence des sulfures doit être importante dans les dépôts grossiers (milieu fortement anoxique) ce qui pourraient expliquer leurs teneurs métalliques importantes et leur rôle de puits pour ces éléments traces. Leur présence a été même identifiée dans les particules rejetées en Seine à Clichy lors d'orages estivaux en associant microscopie électronique et analyse par diffraction des rayons X (Bussy, 1996)².

² Bussy A.-L. (1996). Mobilité des métaux dans un système fluvial urbain, Thèse de Doctorat, Université Paris XII – Val de Marne, 213 p. + annexes.



TRANSFERT ET EVOLUTION GEOCHIMIQUE DE LA POLLUTION METALLIQUE EN BASSIN VERSANT URBAIN



Plan du mémoire



Introduction



Chapitre I: Contexte expérimental et validation des méthodes analytiques



Chapitre II: Retombées atmosphériques de métaux traces et d'ions majeurs en région parisienne



Chapitre III: Dépôts de rue



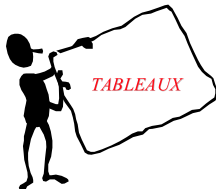
Chapitre IV: Eaux de ruissellement urbaines et eaux transitant à l'exutoire d'un réseau d'assainissement unitaire



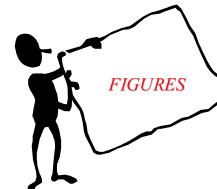
Chapitre V: Origines de la pollution métallique en milieu urbain et transfert des métaux traces en réseau d'assainissement unitaire



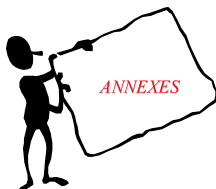
Conclusion générale et perspectives



Liste des Tableaux



Liste des Figures



Liste des Annexes



Publications

LISTE DES FIGURES

Chapitre I : Contexte expérimental et validation des méthodes analytiques

Figure I.1 : <i>Emplacement des points de prélèvements sur le Bassin Versant Urbain Expérimental (selon Gromaire-Mertz, 1998)</i>	23
Figure I.2 : <i>Localisation des sites de prélèvements des retombées atmosphériques en région parisienne</i>	24
Figure I.3 : <i>Préleveur ARS 1 000 à Paris sur le toit de la crèche (symbolisé par le sigle ● de la Figure I.1)</i>	26
Figure I.4 : <i>Dispositif de détection de la pluie et d'enregistrement des basculements du couvercle</i>	26
Figure I.5 : <i>Pluviomètre à augets basculeurs disposé sur le toit de la crèche à côté de l'ARS 1000</i>	27
Figure I.6 : <i>Préleveur APS à la Maison Forestière de Bois-le-Roi</i>	27
Figure I.7 : <i>Comparaison entre les hauteurs d'eau totales, les durées de temps sec (DTS) et les durées de temps de pluie (DTP) mesurées à l'aide de l'ARS 1 000 et les données Météo France</i>	29
Figure I.8 : <i>Echantillonnage des dépôts de rues à l'aide de la technique mis au point par Bris et al. (1999)</i>	31
Figure I.9 : <i>Echantillonnage des dépôts de rues à l'aide d'un jet d'eau sous pression et de la collecte des eaux de ruissellement dans un réceptacle à l'aide d'une pompe</i>	31
Figure I.10 : <i>Principe de la Spectrophotométrie d'Absorption Atomique (SAA)</i>	38
Figure I.11 : <i>Sensibilité du spectrophotomètre d'absorption atomique en fonction de la concentration du standard (valeurs moyennes, minimales et maximales ; n varie de 3 à 16 gammes d'étalonnage)</i>	41
Figure I.12 : <i>Evolution de la sensibilité du spectrophotomètre d'absorption atomique en milieu de gamme en fonction du temps (n = 16 gammes d'étalonnage)</i>	41
Figure I.13 : <i>Protocole utilisé pour la comparaison entre la décantation et la centrifugation d'eau usée</i>	47

Figure I.14 : Concentrations de cuivre, de plomb et de zinc dans les surnageants de décantation et de centrifugation et dans le filtrat d'eau usée (les durées de décantation en cône Imhoff des échantillons 1 à 6 sont respectivement de 2, 3, 3, 3, 4 et 5 heures)	48
Figure I.15 : Teneurs de cuivre, de plomb et de zinc en fonction de la masse de MES digérée (n = 2)	50
Figure I.16 : Teneurs de cuivre, de plomb et de zinc en fonction de la masse de MES digérée (n = 2 à 4)	51
Figure I.17 : Evolution des dispersions maximales des teneurs métalliques en fonction de la masse sèche de MES prélevées dans les eaux usées les 15/11/1995 et 27/02/1996	51
Figure I.18 : Concentrations métalliques déterminées par différents types de digestion acide dans le filtrat d'eau usée prélevée le 14/12/1995 à l'exutoire du bassin versant (moyenne \pm 20 %)	55
Figure I.19 : Concentrations métalliques totales dans les eaux usées brutes : comparaison entre 4 types de digestion acide (moyenne \pm 20 %)	56
Figure I.20 : Teneurs métalliques dans des particules urbaines : comparaison de 3 types d'attaque acide (moyenne \pm 20 %)	57
Figure I.21 : Concentrations métalliques de cuivre, de plomb et de zinc obtenues sur des échantillons liquides évaporés ou non avant l'ajout d'acides	59
Figure I.22 : Bilans métalliques effectués sur des eaux transitant à l'exutoire du BVUE par temps sec et par temps de pluie et sur des eaux de ruissellement de chaussées	61
Figure I.23 : Comparaison des teneurs particulières de cadmium et de manganèse mesurées par minéralisation et en effectuant la somme des 5 extractions séquentielles (moyenne \pm dispersion ; n = 23)	74
Figure I.24 : Schéma de principe de la chromatographie ionique (selon Peschet et Tinet, 1986)	77
Figure I.25 : Distribution des dispersions entre les duplicats de digestion acide en fonction de la concentration métallique totale de l'échantillon (exprimées en pourcentage par rapport à la valeur moyenne, n = 80)	83

Chapitre II : Retombées atmosphériques de métaux traces et d'ions majeurs en milieu urbain

Figure II.1 : Distribution granulométrique des aérosols selon Whitby (1977)	98
--	----

Figure II.2 : Flux totaux de cadmium, de cuivre, de plomb et de zinc mesurés à l'aide du pluviomètre et de l'ARS 1 000 (les équations des droites de régression linéaire et le coefficient de détermination sont mentionnés sur chaque graphique)	102
Figure II.3 : Evolution des teneurs métalliques (mg.kg^{-1} m.s.) des particules se déposant par temps sec à Paris du 29/05/96 au 22/10/97	106
Figure II.4 : Relations entre les teneurs du cuivre, du plomb et du zinc et celles du cadmium dans les retombées atmosphériques sèches	107
Figure II.5 : Direction selon une rose de 36 et vitesse des vents moyennes horaires à Paris du 21/05/96 au 22/10/97 d'après les données de Météo France de la Tour Saint-Jacques (Paris, 4 ^{ème} arrondissement) ; la surface gris clair correspond à la fréquence des vents ayant une vitesse inférieure ou égale à 4 m.s^{-1} et la surface gris foncée à la fréquence des vents totaux	109
Figure II.6 : Origine des masses d'air sur le site de Paris du 26/06/96 au 03/07/96	110
Figure II.7 : Origine des masses d'air sur le site de Paris du 29/10/96 au 06/11/96	110
Figure II.8 : Origine des masses d'air sur le site de Paris du 06/11/96 au 19/11/96	110
Figure II.9 : Origine des masses d'air sur le site de Paris du 19/11/96 au 28/11/96	110
Figure II.10 : Origine des masses d'air sur le site de Paris du 28/11/96 au 09/12/96	110
Figure II.11 : Origine des masses d'air sur le site de Paris du 09/12/96 au 19/12/96	110
Figure II.12 : Evolution journalière de l'indice global de pollution AIRPARIF du 21/05/96 au 22/10/97 ; les barres grisées correspondent aux périodes durant lesquelles la teneur en cadmium, en cuivre, en plomb et en zinc est supérieure ou égale à la moyenne indiquant un pic de pollution métallique de temps sec	112
Figure II.13 : Balance ionique ($\Sigma_{\text{anions}}/\Sigma_{\text{cations}}$) des échantillons de retombées humides (RH) et sèches (RS) prélevés à Paris du 21/05/96 au 01/07/97, et droite théorique $\Psi = 1$	163
Figure II.14 : pH des 29 échantillons de retombée humide prélevés à Paris du 21/05/96 au 22/10/97	164
Figure II.15 : Relation entre les concentrations d'anions ($\text{NO}_3^- + \text{SO}_4^{2-}$) et de cations ($\text{H}^+ + \text{Ca}^{2+} + \text{NH}_4^+$) dans 15 échantillons de retombée humide prélevés à Paris du 21/05/96 au 22/10/97	164
Figure II.16 : Concentrations en anions majeurs des pluies prélevées à Paris du 21/05/96 au 01/07/97	166
Figure II.17 : Concentrations en cations majeurs des pluies prélevées à Paris du 21/05/96 au 01/07/97	166

Figure II.18 : Evolution saisonnière des concentrations moyennes de Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , Na^+ , NH_4^+ , K^+ et Ca^{2+} dans les eaux de pluie prélevées à Paris du 21/05/96 au 01/07/97 (valeurs moyennes)	169
Figure II.19 : Flux de chlorures, de nitrates, de phosphates, de sulfates et d'hydrogénocarbonates dans les échantillons de retombées sèches prélevés à Paris du 29/05/96 au 01/07/97	172
Figure II.20 : Flux de sodium, d'ammonium, de potassium, de magnésium et de calcium dans les échantillons de retombées sèches prélevés à Paris du 29/05/96 au 01/07/97	172
Figure II.21 : Evolution saisonnière des flux moyennes de Cl^- , de NO_3^- , de SO_4^{2-} , de Na^+ , de NH_4^+ , de K^+ et de Ca^{2+} dans les échantillons de retombées sèches prélevés à Paris du 29/05/96 au 01/07/97 (valeurs moyennes calculées sur 3 à 10 mesures)	173
Figure II.22 : Evolution des flux atmosphériques secs et humides de chlorures, de nitrates, de sulfates, de sodium et d'ammonium à Paris du 21/05/96 au 01/07/97	176
Figure II.23 : Evolution saisonnière des flux humides de chlorures, de nitrates, de sulfates, de sodium, et d'ammonium à Paris du 29/05/96 au 01/07/97 (valeurs calculées sur l'ensemble de la saison)	177
Figure II.24 : Evolution saisonnière des flux secs de chlorures, de nitrates, de sulfates, de sodium et d'ammonium à Paris du 29/05/96 au 01/07/97 (valeurs calculées sur l'ensemble de la saison)	177
Figure II.25 : Classes granulométriques des particules émises par des sources naturelles et anthropiques (d'après Pajot, 1996)	181
Figure II.26 : Distribution en volume du Cd, du Cu, du Pb et du Zn en fonction de la taille des particules (d'après Juguet et al., 1984 pour les cas du Pb et Zn ; d'après Kauppinen et Pakkanen, 1990 pour les cas du Cd et Cu)	181
Figure II.27 : Spectre granulométrique typique d'un échantillon de retombée sèche à Paris : prélèvement du 25/09/96 au 07/10/96	182
Figure II.28 : Spectre granulométrique typique d'un échantillon de retombée humide à Paris : prélèvement du 07/10/96 au 16/10/96	182
Figure II.29 : Evolution des diamètres d_{10} , d_{50} et d_{90} des échantillons de retombées sèches à Paris du 08/07/1996 au 01/07/1997	184
Figure II.30 : Evolution des diamètres d_{10} , d_{50} et d_{90} des échantillons de retombées humides à Paris du 31/07/1996 au 01/07/1997	184
Figure II.31 : Evolution de la température moyenne journalière à Paris du 25/09/96 au 28/11/96	184

Chapitre III : Dépôts de rue

- Figure III.1 :** *Teneur et charge surfacique moyenne de cadmium, de cuivre, de plomb et de zinc mesurées sur les trois surfaces de la rue de Béarn à Paris (valeurs moyennes ; n = 6)* 206
- Figure III.2 :** *Schéma de principe du nettoyage des rue au jet (d'après Dulac, 1997)* 207
- Figure III.3 :** *Charges surfaciques de cadmium, de cuivre, de plomb et de zinc dans les sept groupes de rues du Bassin Versant Urbain Expérimental du Marais à Paris : le nombre d'échantillon et les caractéristiques des différents groupes sont listées au Tableau III.6 ; les charges surfaciques obtenues par la méthode de Bris et al. (1999) sont mentionnées sur le graphique (■ dans le groupe G'5)* 209
- Figure III.4 :** *Lavage au jet d'eau sous pression effectué sur la voirie du bassin versant du Marais à Paris* 210
- Figure III.5 :** *Charges surfaciques de cadmium mesurées avant et après le lavage au jet le 19/06/96 sur la rue de Béarn à Paris* 211

Chapitre IV : Eaux de ruissellement urbaines et eaux transitant à l'exutoire d'un réseau d'assainissement unitaire

- Figure IV.1 :** *Evolution du débit d'eaux usées à l'exutoire du bassin versant du Marais à Paris au cours de la journée (moyenne calculée sur 7 prélèvements du 8 Mars au 1^{er} Avril 1997)* 240
- Figure IV.2 :** *Evolution journalière et hebdomadaire du flux de cuivre total mesurés par temps sec à l'exutoire du 6 au 14 Janvier 1997* 250
- Figure IV.3 :** *Evolution saisonnière du flux moyens de cuivre total mesurés par temps sec à l'exutoire en janvier et mars – avril 1997* 252
- Figure IV.4 :** *Schéma simplifié des sources d'apports métalliques aux eaux usées de temps sec en réseau d'assainissement unitaire : cas du bassin versant du Marais à Paris* 253
- Figure IV.5 :** *Contribution des différentes sources d'eau à la pollution métallique globale des eaux usées de temps sec sur le bassin versant du Marais à Paris (valeurs médianes)* 254

- Figure IV.6 :** Concentrations totales de Cd, de Cu, de Pb et de Zn dans les eaux de ruissellement et à l'exutoire du bassin versant du Marais par temps de pluie : comparaison avec les concentrations mesurées dans la pluie, les eaux de ruissellement et les eaux usées de temps sec (médiane et déciles inférieur et supérieur ; $\mu\text{g.l}^{-1}$) 259
- Figure IV.7 :** Concentrations totales de Cd, de Cu, de Pb et de Zn mesurées dans les eaux de ruissellement des différentes toitures : médiane, déciles inférieur et supérieur (voir Tableau IV.12 pour la signification des sigles) 263
- Figure IV.8 :** Concentrations totales de Cd, de Cu, de Pb et de Zn mesurées dans les eaux de ruissellement de cours internes de nature différente : médiane, déciles inférieur et supérieur (voir Tableau IV.12 pour la signification des sigles) 264
- Figure IV.9 :** Concentrations totales de Cd, de Cu, de Pb et de Zn mesurées dans les eaux de ruissellement de chaussées de nature différente : médiane, déciles inférieur et supérieur (voir Tableau IV.12 pour la signification des sigles) 265
- Figure IV.10 :** Pourcentage de Cd, de Cu, de Pb et de Zn sous forme particulières dans les eaux de ruissellement prélevées par temps de pluie : comparaison avec la pluie et les eaux de temps sec : médiane, déciles inférieur et supérieur 267
- Figure IV.11 :** Concentrations de MES et valeurs de pH dans les eaux de ruissellement : comparaison avec l'eau de pluie et les eaux de temps sec à l'exutoire 267
- Figure IV.12 :** Teneurs de Cd, de Cu, de Pb et de Zn dans les eaux de ruissellement : comparaison avec les retombées atmosphériques sèches et les eaux de temps sec : médiane, déciles inférieur et supérieur 268
- Figure IV.13 :** Balance ionique des échantillons d'eaux de ruissellement et d'eaux transitant à l'exutoire du collecteur unitaire par temps sec et par temps de pluie 285
- Figure IV.14 :** Concentrations de Cl^- , de N-NO_3^- , de P-HPO_4^{2-} , de S-SO_4^{2-} et de HCO_3^- dans les eaux de ruissellement et les eaux prélevées par temps sec et par temps de pluie à l'exutoire du bassin versant : comparaison avec l'eau de pluie : médiane, déciles inférieur et supérieur 287
- Figure IV.15 :** Concentrations de Na^+ , de N-NH_4^+ , de K^+ , de Mg^{2+} et de Ca^{2+} dans les eaux de ruissellement et les eaux prélevées par temps sec et par temps de pluie à l'exutoire du bassin versant : comparaison avec l'eau de pluie : médiane et déciles inférieur et supérieur 289
- Figure IV.16 :** Evolution des médianes des concentrations totales en MES (mg.l^{-1}) et des concentrations de Cd, de Cu, de Pb et de Zn de l'amont à l'aval du bassin versant urbain expérimental du Marais à Paris (échelle logarithmique, $\mu\text{g.l}^{-1}$) 312

Figure IV.17 : Evolution des médianes des teneurs de Cd, de Cu, de Pb et de Zn de l'amont à l'aval du bassin versant urbain expérimental du Marais à Paris (échelle logarithmique, $mg.kg^{-1}$ m.s.) 312

Figure IV.18 : Evolution de la médiane de la concentration en MES ($mg.l^{-1}$) et du pourcentage de Cd, de Cu, de Pb et de Zn sous forme particulaire de l'amont à l'aval du bassin versant urbain expérimental du Marais à Paris (%) 313

Figure IV.19 : Evolution de la distribution géochimique des métaux particuliers des entrées à la sortie du bassin versant urbain du Marais à Paris (valeurs moyennes) 314

Chapitre V : Origine de la pollution métallique en milieu urbain et transport des métaux traces en réseau d'assainissement unitaire

Figure V.1 : Contribution des retombées atmosphériques à la pollution métallique des trois types d'eau de ruissellement sur le bassin versant urbain du Marais à Paris (médiane et déciles) 328

Figure V.2 : Localisation des 4 types de dépôts en réseau d'assainissement unitaire (selon Crabtree, 1988) 364

Figure V.3 : Schématisation des échanges pouvant se produire dans le réseau d'assainissement par temps de pluie 367



TRANSFERT ET EVOLUTION GEOCHIMIQUE DE LA POLLUTION METALLIQUE EN BASSIN VERSANT URBAIN



Plan du mémoire



Introduction



Chapitre I: Contexte expérimental et validation des méthodes analytiques



Chapitre II: Retombées atmosphériques de métaux traces et d'ions majeurs en région parisienne



Chapitre III: Dépôts de rue



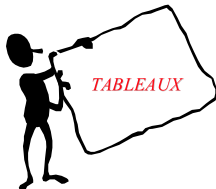
Chapitre IV: Eaux de ruissellement urbaines et eaux transitant à l'exutoire d'un réseau d'assainissement unitaire



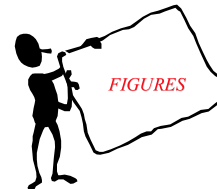
Chapitre V: Origines de la pollution métallique en milieu urbain et transfert des métaux traces en réseau d'assainissement unitaire



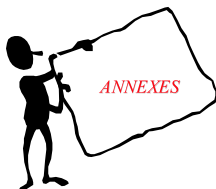
Conclusion générale et perspectives



Liste des Tableaux



Liste des Figures



Liste des Annexes



Publications

LISTE DES TABLEAUX

Chapitre I : Contexte expérimental et validation des méthodes analytiques

Tableau I.1 : Localisation des prélèvements d'eaux de ruissellement sur le bassin versant du Marais à Paris	23
Tableau I.2 : Prélèvements des retombées atmosphériques sèches (RS), humides (RH) et totales (RT)	25
Tableau I.3 : Sites d'échantillonnage des dépôts de rues à l'aide d'un jet	32
Tableau I.4 : Renseignements sur les dépôts collectés dans le réseau d'assainissement	34
Tableau I.5 : Caractéristiques des rues échantillonnées pour les avaloirs et nombre d'échantillons collectés du 05/07/1996 au 04/07/1997 (d'après Gromaire-Mertz, 1998)	35
Tableau I.6 : Conditions d'analyse des métaux en SAA mode flamme (Perkin Elmer)	39
Tableau I.7 : Conditions d'analyse des métaux en SAA mode four : conditions standards utilisées (les limites de détection ont été mesurées lors de ce travail)	39
Tableau I.8 : Comparaison des concentrations métalliques mesurées et certifiées des trois échantillons dissous de référence (les mesures ont été faites par SAA en mode four électrothermique et en mode flamme ; valeurs en $\mu\text{g.l}^{-1}$)	42
Tableau I.9 : Teneurs métalliques moyennes et écarts relatifs entre les duplicats d'extraction	50
Tableau I.10 : Comparaison des teneurs métalliques du standard NIST 1648, évaluées à l'aide de deux protocoles de digestion, avec les valeurs certifiées (moyenne \pm dispersion) ($n = 2$) ; les valeurs entre parenthèse correspondent à l'écart relatif entre la moyenne mesurée et la valeur certifiée	58
Tableau I.11 : Comparaison des teneurs métalliques des standards NIST 1648, BCR 144R et 146R avec les valeurs certifiées (moyenne \pm écart-type ; $n = 6$ à 10)	60
Tableau I.12 : Méthode d'extractions parallèles de métaux particuliers selon Serne (1975) : V/m est le rapport du volume de réactif et de la masse d'échantillon	65
Tableau I.13 : Schéma d'extractions parallèles de Lara-Cazenave (1994) réalisé sous atmosphère aérée	65

Tableau I.14 : Principaux réactifs utilisés pour l'extraction de la fraction échangeable par extraction séquentielle des métaux particulières	66
Tableau I.15 : Principaux réactifs utilisés pour l'extraction de la fraction acido-soluble par extraction séquentielle des métaux particulières	67
Tableau I.16 : Principaux réactifs utilisés pour l'extraction de la fraction réductible par extraction séquentielle des métaux particulières	68
Tableau I.17 : Principaux réactifs utilisés pour l'extraction de la fraction oxydable par extraction séquentielle des métaux particulières	68
Tableau I.18 : Principaux réactifs utilisés pour l'extraction de la fraction résiduelle par extraction séquentielle des métaux particulières	69
Tableau I.19 : Caractéristiques des échantillons prélevés sur le BVUE pour la spéciation géochimique des métaux particulières	73
Tableau I.20 : Dispersion des duplicats de spéciation et de minéralisation : valeurs médianes (1 ^{er} décile et D ^{er} décile ; n = 23)	75
Tableau I.21 : Caractéristiques des pré-colonnes, des colonnes et des éluants utilisés dans la détection des anions et des cations par chromatographie ionique	77
Tableau I.22 : Comparaison entre les concentrations ioniques mesurées et indiquées sur une eau de source commerciale "Volcania" (n = 42 ; valeurs moyennes ± écart type en mg.l ⁻¹)	79
Tableau I.23 : Incertitudes sur les concentrations totales au seuil de 95 %	84
Tableau I.24 : Estimation des incertitudes d'analyse des métaux dissous au seuil de confiance de 95 %	85
Tableau I.25 : Incertitudes estimées au seuil de confiance de 95% sur les concentrations métalliques en fonction de chaque type d'erreur (selon Gromaire-Mertz, 1998)	86
Tableau I.26 : Estimation de l'incertitude globale sur les concentrations métalliques dissoutes au seuil de confiance de 95 % au cours d'un événement pluvieux	87
Tableau I.27 : Estimation de l'incertitude globale sur les concentrations métalliques totales au seuil de confiance de 95 % au cours d'un événement pluvieux	87

Chapitre II : Retombées atmosphériques de métaux traces et d'ions majeurs en milieu urbain

Tableau II.1 : Périodes et hauteurs de pluie des prélèvements utilisés pour la comparaison des deux préleveurs de retombées atmosphériques	101
Tableau II.2 : Teneurs métalliques de différentes particules atmosphériques prélevées en milieu urbain (exprimées en mg.kg^{-1} m.s. ; pour ce travail, valeurs du premier et du dernier décile)	105
Tableau II.3 : Caractéristiques météorologiques des 37 périodes d'échantillonnage sur le site de Paris du 21/05/96 au 22/10/97 : direction principale des vents supérieurs et inférieurs à 4 m.s^{-1} , hauteur de pluie cumulée sur la période de prélèvement ; indices AIRPARIF	108
Tableau II.4 : Concentrations moyennes de chlorures, de nitrates, de phosphates et de sulfates mesurées dans les eaux de pluie à Paris et relevées dans la littérature ($\mu\text{mole.l}^{-1}$)	167
Tableau II.5 : Concentrations moyennes de sodium, d'ammonium, de potassium, de magnésium et de calcium mesurées dans les eaux de pluie à Paris et relevées dans la littérature ($\mu\text{mole.l}^{-1}$)	168
Tableau II.6 : Contributions moyennes non marines de chlorures et de sulfates dans les eaux de pluie à Paris et dans la littérature (exprimées en pourcentage)	170
Tableau II.7 : Coefficients de corrélation linéaire (R) entre les ions majeurs dans les eaux de pluie prélevées à Paris (les concentrations ioniques sont en $\mu\text{mole.l}^{-1}$ et la hauteur totale d'eau précipitée H_{tot} est en mm)	170
Tableau II.8 : Flux atmosphériques totaux d'anions et de cations majeurs (valeurs moyennes en $\text{mmole.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$)	174
Tableau II.9 : Flux atmosphériques humides d'anions et de cations majeurs (valeurs moyennes en $\text{mmole.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$)	174
Tableau II.10 : Flux atmosphériques secs d'anions et de cations majeurs (valeurs moyennes en $\text{mmole.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$)	175
Tableau II.11 : Contribution moyenne des flux de dépôt sec au flux de dépôt total (valeur en pourcentage)	178
Tableau II.12 : Valeurs moyennes et écart – type des d_{10} , d_{25} , d_{50} , d_{75} et d_{90} des échantillons de retombées atmosphériques prélevés à Paris du 08/07/1996 au 01/07/1997 (exprimés en μm)	183
Tableau II.13 : Répartition des temps de résidence dans l'atmosphère en fonction des classes granulométriques des particules (Kauppinen et Pakkanen, 1990)	183

Chapitre III : Dépôts de rue

Tableau III.1 : <i>Caractéristiques granulométriques des dépôts de rue (diamètre exprimé en μm)</i>	198
Tableau III.2 : <i>Masses linéaires du dépôt de rue ($\text{g}\cdot\text{m}^{-1}$ de trottoir)</i>	199
Tableau III.3 : <i>Concentrations métalliques surfaciques moyennes dans les dépôts de rue ($\text{mg}\cdot\text{m}^{-1}$ de trottoir pour les deux premières études et $\text{mg}\cdot\text{m}^{-2}$ pour les 3 dernières)</i>	200
Tableau III.4 : <i>Teneurs moyennes de cadmium, cuivre, plomb et zinc dans les dépôts de rue ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ m.s.)</i>	201
Tableau III.5 : <i>Charges surfaciques mesurées à l'aide des deux techniques de prélèvement des dépôts sur la rue de Béarn le 19/06/97 : comparaison avec les charges transportées par un événement pluvieux moyen (extrapolation de la mesure sur 3 avaloirs à l'ensemble du bassin versant ; valeurs minimales et maximales pour 12 pluies)</i>	207
Tableau III.6 : <i>Caractéristiques des 7 groupes de rues identifiées (d'après Gromaire-Mertz, 1998)</i>	208

Chapitre IV : Eaux de ruissellement urbaines et eaux transitant à l'exutoire d'un réseau d'assainissement unitaire

Tableau IV.1 : <i>Concentrations métalliques totales dans l'eau potable prélevée le 10/03/97 ($\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$)</i>	241
Tableau IV.2 : <i>Concentrations métalliques totales des eaux de ruissellement issues du lavage de la voirie du 11 au 25 Février 1998 ($\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$)</i>	242
Tableau IV.3 : <i>Flux métalliques engendrés par le lavage de la voirie sur l'ensemble du bassin versant ($\text{g}\cdot\text{j}^{-1}$; $n = 16$)</i>	243
Tableau IV.4 : <i>Comparaison entre les teneurs métalliques dans les particules mobilisées par le lavage des rues et les retombées atmosphériques sèches et les dépôts de rue (valeurs médianes en $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ m.s.)</i>	244
Tableau IV.5 : <i>Concentrations métalliques totales dans les eaux claires ($\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$)</i>	245
Tableau IV.6 : <i>Concentrations métalliques totales, moyennées sur une journée, des eaux usées de temps sec prélevées à l'exutoire du bassin versant et dans d'autres collecteurs de la région parisienne ($\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$)</i>	246
Tableau IV.7 : <i>Pourcentage de métaux présents sous forme particulière dans les eaux usées prélevées à l'exutoire du bassin versant (valeurs moyennes sur l'ensemble de la journée)</i>	247

Tableau IV.8 : Teneurs métalliques particulières dans les eaux usées prélevées à l'exutoire du bassin versant (valeurs moyennes sur l'ensemble de la journée exprimées en $mg.kg^{-1} m.s.$)	248
Tableau IV.9 : Charges polluantes moyennes apportées par les eaux usées de temps sec à l'exutoire du bassin versant en janvier 1997 et mars-avril 1997 ($g.j^{-1}$ et $mg.j^{-1}.hab^{-1}$) – Comparaison avec la bibliographie ($mg.j^{-1}.hab^{-1}$)	251
Tableau IV.10 : Flux métalliques entrant et sortant du réseau d'assainissement par temps sec (valeurs médianes en $g.j^{-1}$)	254
Tableau IV.11 : Caractéristiques générales des événements pluvieux interceptés pour l'analyse des métaux traces dans les eaux de ruissellement urbaines	257
Tableau IV.12 : Nombre de pluies recueillies sur chaque site de mesure	258
Tableau IV.13 : Concentrations métalliques totales dans diverses eaux de ruissellement de temps de pluie ($\mu g.l^{-1}$)	261
Tableau IV.14 : Teneurs métalliques des eaux de ruissellement par temps de pluie ($mg.kg^{-1} m.s.$)	269
Tableau IV.15 : Concentrations anioniques dans les eaux de ruissellement urbaines et en collecteur unitaire par temps de pluie ($\mu mole.l^{-1}$)	288
Tableau IV.16 : Concentrations cationiques dans les eaux de ruissellement urbaines et en collecteur unitaire par temps de pluie ($\mu mole.l^{-1}$)	290

Chapitre V : Origine de la pollution métallique en milieu urbain et transport des métaux traces en réseau d'assainissement unitaire

Tableau V.1 : Contribution des retombées atmosphériques totales (sèches et humides) à la charge métallique véhiculée par les eaux de ruissellement urbaines (en %)	329
Tableau V.2 : Teneurs métalliques dans différents types de particules en réseau d'assainissement : comparaison avec des échantillons de nature semblable (valeurs en $mg.kg^{-1} m.s.$)	365
Tableau V.3 : Comparaison entre les quantités de zinc particulaire entrant, érodées, sortantes par temps de pluie et stockées dans le réseau d'assainissement unitaire du bassin versant urbain du Marais (valeurs en grammes par événement pluvieux)	368

Tableau V.4 : *Estimations des quantités de zinc dissoutes échangées avec les particules en suspension et les stocks dans le cas du zinc (valeurs en grammes par événement)* 370



TRANSFERT ET EVOLUTION GEOCHIMIQUE DE LA POLLUTION METALLIQUE EN BASSIN VERSANT URBAIN



Plan du mémoire



Introduction



Chapitre I: Contexte expérimental et validation des méthodes analytiques



Chapitre II: Retombées atmosphériques de métaux traces et d'ions majeurs en région parisienne



Chapitre III: Dépôts de rue



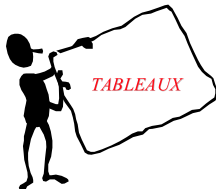
Chapitre IV: Eaux de ruissellement urbaines et eaux transitant à l'exutoire d'un réseau d'assainissement unitaire



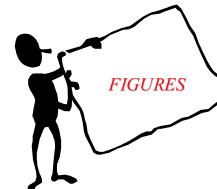
Chapitre V: Origines de la pollution métallique en milieu urbain et transfert des métaux traces en réseau d'assainissement unitaire



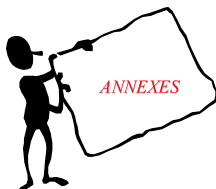
Conclusion générale et perspectives



Liste des Tableaux



Liste des Figures



Liste des Annexes



Publications

LISTE DES PUBLICATIONS

➤ CHAPITRE I : CONTEXTE EXPERIMENTAL ET VALIDATION DES METHODES ANALYTIQUES

Chebbo G., Gromaire-Mertz M.-C., Garnaud S. et Gonzalez A. (accepté). The experimental urban catchment "Le Marais" in Paris, Actes de Conférence, 8th International Conference on Urban Storm Drainage, 31 Août au 3 Septembre 1999, Sydney (Australie), 8 pages.

Gonzalez A., Garnaud S., Carpentier S., Moilleron R. et Thévenot D.R. (accepté). Significance of dissolved and particulate metal and hydrocarbon determination in urban runoff samples, Actes de Conférence, 8th International Conference on Urban Storm Drainage, 31 Août au 3 Septembre 1999, Sydney (Australie), 8 pages.

➤ CHAPITRE II : RETOMBEES ATMOSPHERIQUES DE METAUX TRACES ET D'IONS MAJEURS EN REGION PARISIENNE

Garnaud S., Mouchel J.-M., Chebbo G. et Thévenot D.R. (sous presse). Heavy metals concentrations in dry and wet deposits in Paris district : comparison with urban runoff, The Science of the Total Environment, 19 pages.

Garnaud S., Mouchel J.-M., Chebbo G. et Thévenot D.R. (en préparation). Bulk, dry and wet fluxes of Cd, Cu, Pb and Zn in Paris area, Atmospheric Environment.

➤ CHAPITRE III : DEPOTS DE RUE

Bris F.-J., Garnaud S., Apperry N., Gonzalez A., Mouchel J.-M., Chebbo G. et Thévenot D.R. (sous presse). A street deposit sampling method for metal and hydrocarbon contamination assessment, The Science of the Total Environment, 19 pages.

➤ CHAPITRE IV : EAUX DE RUISSELLEMENT URBAINES ET EAUX TRANSITANT A L'EXUTOIRE D'UN RESEAU D'ASSAINISSEMENT UNITAIRE

Gromaire-Mertz M.-C., Garnaud S., Gonzalez A. et Chebbo G. (1999). Characterisation of urban runoff pollution in Paris, Water Science and Technology, 39 (2), 1 – 8.

Garnaud S., Mouchel J.-M. et Thévenot D.R. (accepté). Mobility evolution of particulate trace metals in urban runoff : street deposits and road runoff to combined sewer deposits and catchment outlet, Actes de Conférence, 8th International Conference on Urban Storm Drainage, 31 Août au 3 Septembre 1999, Sydney (Australie), 8 pages.

➤ CHAPITRE V : ORIGINES DE LA POLLUTION METALLIQUE EN MILIEU URBAIN ET TRANSFERT DES METAUX TRACES EN RESEAU D'ASSAINISSEMENT UNITAIRE

Gromaire-Mertz M.-C., Garnaud S., Saad M. et Chebbo G. (soumis). Contribution of different sources to the pollution of wet weather flows in combined sewers, Water Research.



TRANSFERT ET EVOLUTION GEOCHIMIQUE DE LA POLLUTION METALLIQUE EN BASSIN VERSANT URBAIN



Plan du mémoire



Introduction



Chapitre I: Contexte expérimental et validation des méthodes analytiques



Chapitre II: Retombées atmosphériques de métaux traces et d'ions majeurs en région parisienne



Chapitre III: Dépôts de rue



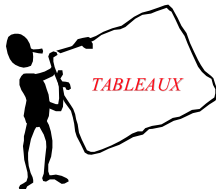
Chapitre IV: Eaux de ruissellement urbaines et eaux transitant à l'exutoire d'un réseau d'assainissement unitaire



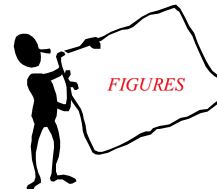
Chapitre V: Origines de la pollution métallique en milieu urbain et transfert des métaux traces en réseau d'assainissement unitaire



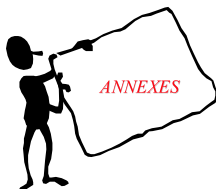
Conclusion générale et perspectives



Liste des Tableaux



Liste des Figures



Liste des Annexes



Publications

LISTE DES ANNEXES

Annexes du Chapitre I : Contexte expérimental et validation des méthodes analytiques	5
Annexe I.1 : Le Bassin Versant Urbain Expérimental du Marais à Paris	7
Annexe I.2 : Programmes d'analyse des éléments métalliques (Cd, Cu, Pb et Zn) en SAA mode four	21
Annexe I.3 : Limites de détection du spectrophotomètre d'absorption atomique Perkin Elmer 1100B en mode four (valeurs en $\mu\text{g.l}^{-1}$)	23
Annexe I.4 : Mise au point du protocole : comparaison des valeurs métalliques dissoutes et des surnageants de centrifugation et de décantation (valeurs en $\mu\text{g.l}^{-1}$)	25
Annexe I.5 : Mise au point du protocole : détermination de la masse minimale de particules sèches nécessaire à la mesure des métaux traces particulières (1 ^{er} essai)	27
Annexe I.6 : Mise au point du protocole : détermination de la masse minimale de particules sèches nécessaire à la mesure des métaux traces particulières (2 ^{ème} essai)	29
Annexe I.7 : Mise au point du protocole : intérêt de la digestion acide du dissous ; concentrations métalliques en $\mu\text{g.l}^{-1}$	31
Annexe I.8 : Mise au point du protocole : concentrations métalliques de Cu, de Pb et de Zn mesurées sur des eaux usées par 4 digestions acides différentes (en $\mu\text{g.l}^{-1}$)	33
Annexe I.9 : Mise au point du protocole : concentrations métalliques de Cu, de Pb et de Zn mesurées sur des biofilms, des dépôts grossier et du matériel particulaire des eaux usées de temps sec par 3 digestions acides différentes (en mg.kg^{-1} m.s.)	35
Annexe I.10 : Mise au point du protocole : intérêt de l'évaporation des échantillons liquides avant la digestion acide	37
Annexe I.11 : Validation du protocole de digestion acide : concentrations métalliques particulières de Cd, de Cu, de Pb et de Zn mesurées sur 3 échantillons certifiés	39
Annexe I.12 : Validation du protocole de digestion acide : essais de bilans par comparaison entre le total et la somme (dissous + particulaire) (concentrations en $\mu\text{g.l}^{-1}$)	41
Annexe I.13 : Protocole d'analyse des métaux traces	43
Annexe I.14 : Protocole de nettoyage du matériel de laboratoire pour l'analyse des métaux traces	59
Annexe I.15 : Protocole de spéciation géochimique des métaux particuliers : comparaison entre les concentrations totales et les sommes des concentrations des différentes fractions de la spéciation	61

Annexe I.16 : Détermination des incertitudes : incertitudes concernant l'analyse des métaux totaux dans les échantillons du BVUE	67
Annexe I.17 : Détermination des incertitudes : incertitudes concernant l'analyse des métaux dissous dans les échantillons du BVUE	69
 Annexes du Chapitre II : Retombées atmosphériques de métaux traces et d'ions majeurs en milieu urbain	 71
 Annexe II.1 : Comparaison des flux métalliques totaux de Cd, de Cu, de Pb et de Zn mesurés à l'aide du pluviomètre et de l'ARS 1 000 à Paris en 1996 (valeurs en $\mu\text{g}\cdot\text{j}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$)	 73
Annexe II.2 : Concentrations métalliques totales mesurées dans les eaux de pluie prélevées à Créteil, à Chatou, à Paris et à Fontainebleau entre 1994 et 1997 (valeurs en $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$) : somme des contributions dissoutes et particulaires	75
Annexe II.3 : Pourcentage de Cd, de Cu, de Pb et de Zn sous forme dissoute ; concentrations de matières en suspension ($\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$) et valeurs de pH dans les eaux de pluie à Paris collectées à l'aide de l'ARS 1 000 (n = 28)	79
Annexe II.4 : Teneurs en Cadmium, en Cuivre, en Plomb et en Zinc dans les retombées sèches et humides à Paris (valeurs en $\text{mg}\cdot\text{kg m.s.}^{-1}$) collectées à l'aide de l'ARS 1 000	81
Annexe II.5 : Direction et vitesse des vents mesurées à Paris du 21 Mai 1996 au 22 Octobre 1997 par Météo France	83
Annexe II.6 : Flux atmosphériques secs, humides, et totaux mesurés à Créteil, à Chatou, à Paris et à Fontainebleau de 1994 à 1997 (valeurs en $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{an}^{-1}$)	91
Annexe II.7 : Concentrations anioniques et cationiques mesurées dans les eaux de pluie à Paris et à Fontainebleau (ONF) (valeurs en $\mu\text{mole}\cdot\text{l}^{-1}$)	99
Annexe II.8 : Flux anioniques et cationiques : échantillons de retombées sèches à Paris (valeurs en $\mu\text{mole}\cdot\text{j}^{-1}$)	103
Annexe II.9 : Flux atmosphériques secs, humides et totaux des anions et des cations majeurs à Paris et à Fontainebleau (valeurs en $\mu\text{mole}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{j}^{-1}$)	105
Annexe II.10 : Granulométrie fine des particules contenues dans les retombées atmosphériques sèches et humides : valeurs des d_{10} , d_{25} , d_{50} , d_{75} et d_{90} des échantillons récoltés à Paris (valeurs en μm)	115
 Annexes du Chapitre III : Dépôts de rue	 117
 Annexe III.1 : Teneurs en Cadmium, en Cuivre, en Plomb et en Zinc dans les 3 dépôts de rue prélevés lors des échantillonnages du 12 et du 19 Juin 1997 sur la rue de Béarn à Paris (valeurs en $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}\text{ m.s.}$)	 119

Annexe III.2 : Charges surfaciques de Cadmium, de Cuivre, de Plomb et de Zinc obtenus sur les 18 tronçons de rue du Bassin Versant Urbain Expérimental du Marais à Paris – Prélèvements obtenus par lavage au jet d'une demi-rue les 11 et 19 Juin 1997 (valeurs en mg.m^{-2})	123
Annexes du Chapitre IV : Eaux de ruissellement urbaines et eaux transitant à l'exutoire d'un réseau d'assainissement unitaire	125
Annexe IV.3 : Concentrations de Cadmium, de Cuivre, de Plomb, de Zinc et de MES dans les eaux de ruissellement prélevées par temps sec au niveau de trois avaloirs en Février 1998 (valeurs en $\mu\text{g.l}^{-1}$ pour les métaux et mg.l^{-1} pour les MES)	127
Annexe IV.4 : Pourcentage de Cadmium, de Cuivre, de Plomb et de Zinc sous forme particulaire dans les eaux de ruissellement issues du lavage des rues prélevées par temps sec en Février 1998 (valeurs en %)	129
Annexe IV.3 : Concentrations totales, dissoutes et particulaires de Cadmium, de Cuivre, de Plomb et de Zinc dans les eaux usées prélevées par temps sec à l'exutoire du bassin versant en Janvier et Mars-Avril 1997	131
Annexe IV.4 : Evolutions journalière, hebdomadaire et saisonnière des flux de Cadmium, de Cuivre, de Plomb et de Zinc par temps sec à l'exutoire du bassin versant en Janvier et Mars-Avril 1997	137
Annexe IV.5 : Caractéristiques des événements pluvieux étudiés sur le bassin versant du Marais du 05/07/1996 au 04/07/1997	143
Annexe IV.6 : Concentrations dissoutes de Cadmium, de Cuivre, de Plomb et de Zinc dans les eaux de ruissellement et les eaux de temps de pluie transitant à l'exutoire étudiées sur le bassin versant du Marais du 05/07/1996 au 04/07/1997 ($\mu\text{g.l}^{-1}$)	145
Annexe IV.7 : Concentrations totales de Cadmium, de Cuivre, de Plomb et de Zinc dans les eaux de ruissellement étudiées sur le bassin versant du Marais du 05/07/1996 au 04/07/1997 ($\mu\text{g.l}^{-1}$)	157
Annexe IV.8 : Teneurs de Cadmium, de Cuivre, de Plomb et de Zinc des particules présentes dans les eaux de ruissellement étudiées sur le bassin versant du Marais du 05/07/1996 au 04/07/1997 (mg.kg^{-1} m.s.)	169
Annexe IV.9 : Concentrations de MES et valeurs de pH dans les eaux de ruissellement et dans les eaux transitant à l'exutoire prélevées sur le bassin versant du Marais par temps sec et par temps de pluie du 05/07/1996 au 04/07/1997 ($\mu\text{mole.l}^{-1}$)	181
Annexe IV.10 : Concentrations dissoutes de Chlorures, de Nitrates, de Phosphates, de Sulfates et d'Hydrogénocarbonates dans les eaux de ruissellement et dans les eaux transitant à l'exutoire prélevées sur le bassin versant du Marais par temps sec et par temps de pluie du 05/07/1996 au 04/07/1997 ($\mu\text{mole.l}^{-1}$)	185
Annexe IV.11 : Concentrations dissoutes de Sodium, d'Ammonium, de Potassium, de Magnésium et de Calcium dans les eaux de ruissellement et dans les eaux transitant à l'exutoire prélevées sur le bassin versant du Marais par temps sec et par temps de pluie du	197

05/07/1996 au 04/07/1997 ($\mu\text{mole.l}^{-1}$)

Annexe IV.12 : Teneurs métalliques particulières de Cadmium, de Cuivre, de Plomb et de Zinc dans les 5 fractions extraites par la spéciation géochimique (valeurs en mg.kg^{-1} m.s.) 209

Annexes du Chapitre V : Origine de la pollution métallique en milieu urbain et transport des métaux traces en réseau d'assainissement unitaire 215

Annexe V.1 : Teneurs en Cadmium, en Cuivre, en Plomb et en Zinc dans les dépôts du réseau d'assainissement unitaire du bassin versant urbain du Marais à Paris (valeurs en mg.kg^{-1} m.s.) 217

Annexe V.2 : Comparaison entre les quantités métalliques entrant, érodées, sortantes par temps de pluie et stockées dans le réseau d'assainissement unitaire du bassin versant du Marais à Paris (valeurs en g par événement pluvieux) 219

Annexe V.3 : Estimations des quantités métalliques dissoutes échangées avec les particules en suspension et les stocks dans le réseau d'assainissement unitaire du bassin versant du Marais à Paris (valeurs en g par événement pluvieux) 221



TRANSFERT ET EVOLUTION GEOCHIMIQUE DE LA POLLUTION METALLIQUE EN BASSIN VERSANT URBAIN



Plan du mémoire



Introduction



Chapitre I: Contexte expérimental et validation des méthodes analytiques



Chapitre II: Retombées atmosphériques de métaux traces et d'ions majeurs en région parisienne



Chapitre III: Dépôts de rue



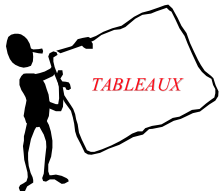
Chapitre IV: Eaux de ruissellement urbaines et eaux transitant à l'exutoire d'un réseau d'assainissement unitaire



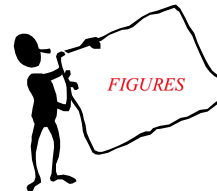
Chapitre V: Origines de la pollution métallique en milieu urbain et transfert des métaux traces en réseau d'assainissement unitaire



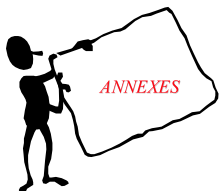
Conclusion générale et perspectives



Liste des Tableaux



Liste des Figures



Liste des Annexes



Publications

ANNEXES DU CHAPITRE I

Contexte expérimental et validation des méthodes analytiques

Annexe I.1 : Le Bassin Versant Urbain Expérimental du Marais à Paris

*8th International Conference on Urban Storm Drainage, 31 Août au
3 Septembre 1999, Sydney (Australie), accepté pour parution dans
les actes du colloque*

**THE EXPERIMENTAL URBAN CATCHMENT
“LE MARAIS” IN PARIS**

Ghassan Chebbo, Marie-Christine Gromaire, Stéphane Garnaud &
Ana Gonzalez

*CEREVE (ENPC, ENGREF, UPVM) : 6 - 8 Avenue Blaise Pascal, Cité Descartes,
Champs-sur-Marne, 77455 Marne La Vallée, Cedex 2.*

ABSTRACT

An experimental catchment area was set up by the CEREVE in 1996 in the centre of Paris so as to study urban storm water from the atmosphere to the combined sewer's outlet. The distinctive characteristic of this site is its location in a town centre and the extent of the equipment used to monitor the water pollution over the whole length of its course through the catchment area. The results obtained up until now show a change in quality between the runoff which enters the sewer network and the storm water at the sewer's outlet. In particular an increase was observed in the proportion of pollutants which are linked to particles and in the concentrations of SS, VSS, COD, BOD₅ and Cu. A calculation of the total masses going in and out of the sewer network during a rainfall event shows that the erosion of the pollution stored in the network is the main source of suspended matter, organic matter, as well as an important source of copper and total hydrocarbons. The results are quite different for lead, zinc and cadmium whose main source of pollution is run-off from roofs which has corroded the roofing materials.

KEY WORDS

Combined sewer, experimental catchment area, urban runoff, urban wet weather discharges.

1994 : THE IDEA OF AN EXPERIMENTAL CATCHMENT AREA

Many studies often based on quite thorough experimental campaigns have been carried out since the 1970s (Torno, 1984; Saget 1994) so as to assess the flows of pollution going through separate and combined sewer networks and to quantify the impact of urban wet weather discharges (UWWD) in the receiving waters. The results obtained have highlighted the extent of the pollution in UWWD. They have also provided data about the characteristics of this pollution and some ideas, although still rather vague and probably containing mistakes, about each source's contribution to this pollution. Some research was lead also more specifically on road and roof runoff (Chang and Crowley, 1993; Hermann *et al.*, 1994; Förster, 1996). However, the data concerning the characteristics of storm water run-off and its contribution to the pollution of UWWD remains incomplete, disparate and sometimes contradictory (Krejci *et al.*, 1987; Chebbo, 1992; Saget, 1994).

Beside this, recent research (Chebbo, 1992; Saget, 1994) confirms that pollution of UWWD in a combined sewer network is worse than that of a separate sewer systems. Combined sewer overflows contain on the whole more organic matter than strictly stormwater discharges. Moreover, suspended matter in combined sewer overflows settles more slowly than that in strictly stormwater discharges which makes treatment more difficult. At the present time, very little information is available which explains the difference between combined and separate sewer networks. It would seem that the simple presence of sewage is not enough to explain this aggravation and suspicions have been directed towards the re-suspension of deposits formed in combined systems (Krejci *et al.*, 1987; Chebbo, 1992).

In this context, CEREVE launched in 1994 a research program on the production and the transfer of pollution in combined sewer networks.

This program aimed at setting up an experimental site in an urban catchment area located in a town centre and drained by a combined system. Its aim would be to study the pollution of storm water at different points of a combined sewer network. The objectives pursued were :

- the assessment, on a single site, of the contribution of the different sources (run-off, sewage, re-suspension of deposits in the sewer network) to the urban wet weather pollution;
- a better characterisation of the pollution found in each source;
- a study of the mechanisms of the formation and transfer of this pollution on the surface and in the sewer network.

This type of research should enable targeting of the treatment solutions for urban wet weather pollution – curative as well as preventive – and provide new data which can be used to develop more accurate water quality models than those currently available.

1995-1997 : THE SETTING UP AND MONITORING OF THE EXPERIMENTAL CATCHMENT “LE MARAIS”

Setting up of the experimental catchment area

Several bodies agreed to finance the equipment of this experimental catchment : the City of Paris, Water Agencies, the “Ile de France” Regional Council, the Ministry of Research, the “Laboratoire Central des Ponts et Chaussées” and “PIREN-Seine”.

The site selected is located in the centre of Paris in the “Marais” district (Figure 1). It covers a part of the 3rd and 4th arrondissements and has a surface of 42 hectares and is impervious at 90%. It is a densely populated residential area (295 inhabitants per hectare) with many small shops and very little industrial activity.

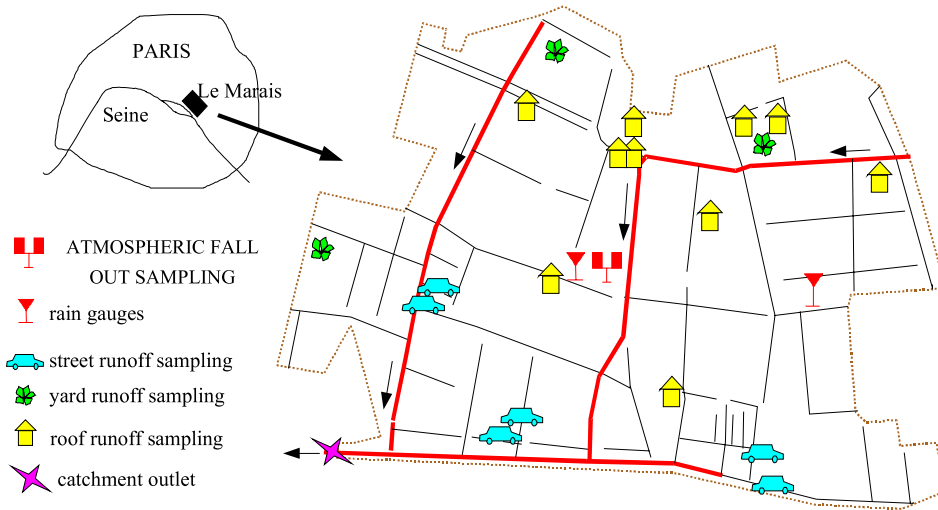


Figure 1 : Location of the catchment area and of the measurement points.

The sewer network is combined, ramified and completely man-entry. It has three main trunks with a slope of less than 0.1% and around fifty elementary collectors with an average slope of 0.8%.

This catchment area was set up so as to be able to describe and quantify the pollution of the storm water starting from the atmosphere right up to the outlet. Table 1 and Figure 1 show the different measuring points and their facilities.

Table 1 : Measurement points and equipment

	Number of measurement points	Equipment	Type of measurements carried out
<i>Pluviometry</i>	2	Tipping bucket rain gauge	Rain hyetogram
<i>Atmospheric fallout</i>	1	Dry and wet atmospheric fall out sampler	Average concentration
<i>Roof runoff</i>	11	Collection tub	Average concentration
<i>Courtyard runoff</i>	3	24*1 l Sample taker	
<i>Street runoff</i>	6	Flow meter 24*1 l Automatic Sampler 1*25 l Automatic Sampler	Hydrogram Pollutogram
<i>Combined sewer outlet</i>	1	Flow meter 24*2.91 l Automatic Sampler 1*70 l Automatic Sampler	Average concentration Settling velocity

CURRENT RESEARCH TOPICS

Current problems concern the generation, the transport and the treatment of pollution in urban wet weather discharges (UWWD) from a combined sewer network. Different spatial scales were studied simultaneously, the metric scale (study of the accumulation and transport of solid particles on urban surfaces and in the sewer network ...), a scale of some tens to some hundreds of metres square (study of the pollution in run-off water from roofs, road surface and courtyards) and over the catchment area as a whole (study of the pollution of sewage during dry weather and storm water at the outlet of the catchment area, ...). For the moment the data used is the result of two years of measurements.

The research programs being carried out on this catchment area are oriented towards the quantification and the characterization of the pollution from dry and wet atmospheric fall-out (Garnaud *et al.*; in press), the pollution of runoff water from roofs, road surfaces and courtyards (Gromaire-Mertz *et al.*, 1999), the pollution due to the washing down of road surfaces and the total pollution transported during dry weather and during rainfall at the outlet of the catchment area (Gromaire-Mertz *et al.*, 1998; Gromaire-Mertz, 1998). Some experiments are also underway in order to quantify and characterize erodable deposits on urban surfaces, as well as deposits in the sewer network likely to contribute effectively to the pollution of storm water discharge, and to monitor the formation and erosion of the different types of deposits present in the network.

The pollution parameters studied are suspended solids (SS), organic matter (VSS, COD, BOD5), metals (Cd, Cu, Pb, Zn), aliphatic and aromatic hydrocarbons. For the COD and BOD5, metals and hydrocarbons, the total concentrations, in dissolved or particular form are measured from global samples as well as by class of settling velocity for the suspended solids. To this is added quantification of the mobility of the metals (Garnaud *et al.*, 1999) and identification of the different compounds of each family of hydrocarbons which is

intended to assess their sources and estimate their evolution as they pass through the town.

MAIN RESULTS

The results obtained up until now show a very strong variability in the urban wet weather pollution from one rainfall event to another, in terms of concentration, distribution of the pollution between dissolved and particular fractions and in the nature of the particles (settling velocity, particular mass concentration) (Figures 2,3,5 & 6).

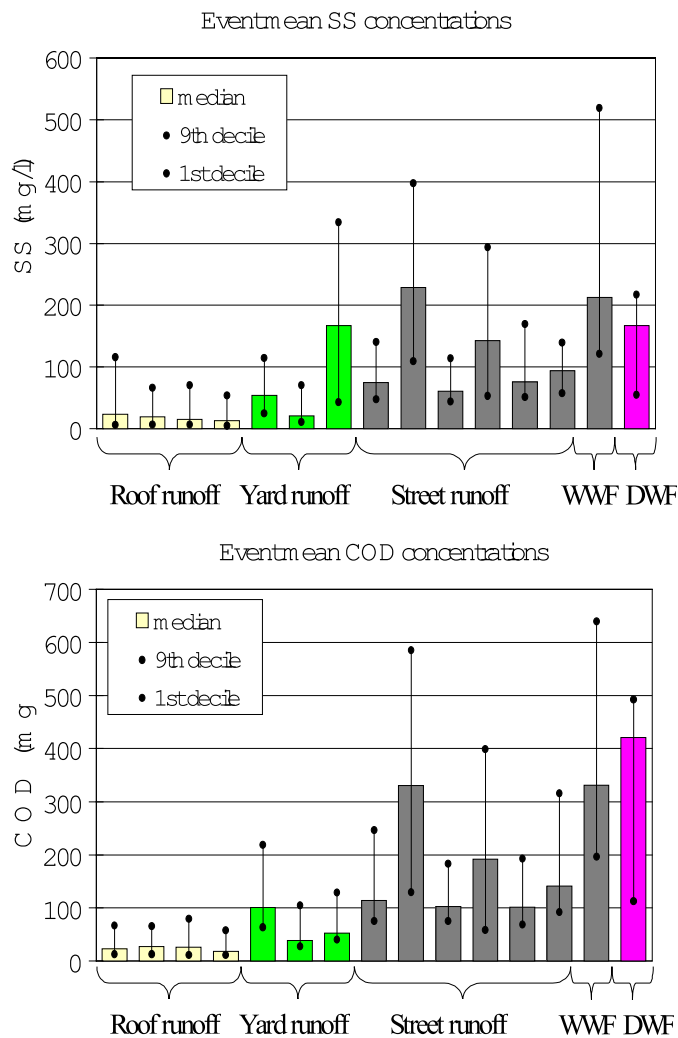


Figure 2 : Median concentrations in SS and in COD and upper-lower decile range, for the different measurement sites (in mg.l⁻¹).
 WWF = wet weather flow at the catchment outlet (combined sewer)
 DWF = dry weather flow at the catchment outlet

Moreover, for the same type of run-off and the same rainfall event, not inconsiderable differences are observed from one sampling site to another. The study of simple correlations between characteristics of the rainfall event and concentrations reveals correlation coefficients which vary greatly from one measurement point to another and are often hardly significant ($R=0.2$ to 0.8). Targeted and small scale experiments are currently underway to enable identification and quantification of the characteristic parameters of the erosion and transport of the pollution on urban surfaces and in sewer networks.

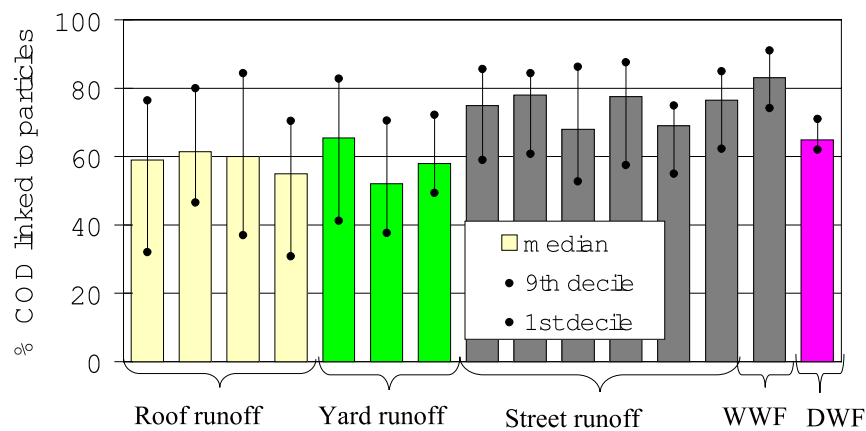


Figure 3 : Percentage of COD related to particles for the different measurement points.

WWF = wet weather flow at the catchment outlet (combined sewer)

DWF = dry weather flow at the catchment outlet

As for the suspended matter and organic matter (COD, BOD₅, VSS), the results obtained emphasise the preponderant role of the combined sewer network in the pollution of UWW. The evolution of the characteristics of rain water is observed between the entrance and the exit of the sewer network. The concentrations at the outlet of the catchment are equivalent or superior to those of sewage and a good deal higher to those of runoff water (Figure 2). Moreover, the percentage of pollution related to the suspended solids increases as it passes through the network (Figure 3). It should be borne in mind that on average 80% of the COD and the BOD₅ at the outlet is linked to particles. The drawing up of mass entry-exit totals during a rain event

and for 31 rain events shows the size of the contribution of sediments in sewer networks (Figure 4). For these events, 26 to 83% of the total mass in SS, COD, VSS and 15 to 83% of the BOD5 mass comes from within the sewer network.

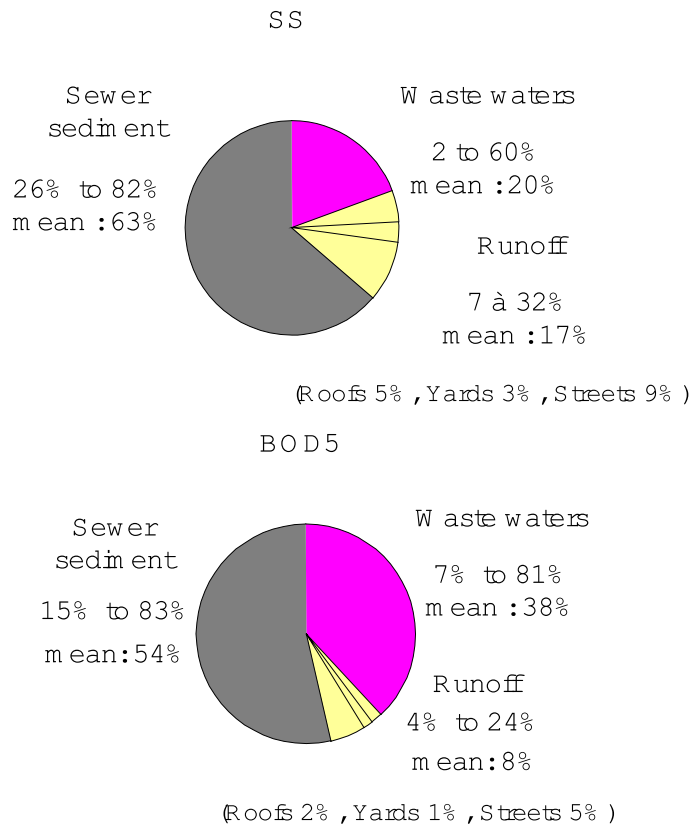


Figure 4 : Contributions of different sources to the pollution masses leaving the catchment area during a rainfall event (minimum, maximum and average over 31 rainfalls)

As concerns micropolluants, the results are quite different. The sewage is a minor source of metals (Figure 5). For copper and hydrocarbons, the large contribution of sediments found in the network to storm water discharge is observed just as for the overall parameters (SS, VSS, COD, BOD5) (Figure 7). Very high concentrations of lead, zinc and cadmium were measured in roof runoff, very probably due to the erosion of roofing materials (Figure 5). The drawing up of mass entry-exit totals for these three metals shows masses entering the network during rainfall which are greater than those leaving through the outlet (Figure 8). The total quantity of the metal masses dissolved and the metal masses in particular form

going in and out of the network show a massive loss of dissolved metal and an increase in the masses of cadmium, copper and zinc in particular form during transport through the network. It seems that there is a modification in the chemical form of the metals during their transport through the network, with a fixation of dissolved metals on suspended particles and on the deposits on the network.

For the five micro-pollutants studied, particles are the main vector of pollution at the outlet of the catchment area (on average, more than 83% of these micro-pollutants are linked to particles). However, whilst lead and hydrocarbons are mainly in particular form at all levels of the water cycle, cadmium, copper and zinc have a large proportion of their masses dissolved in roof runoff (Figure 6).

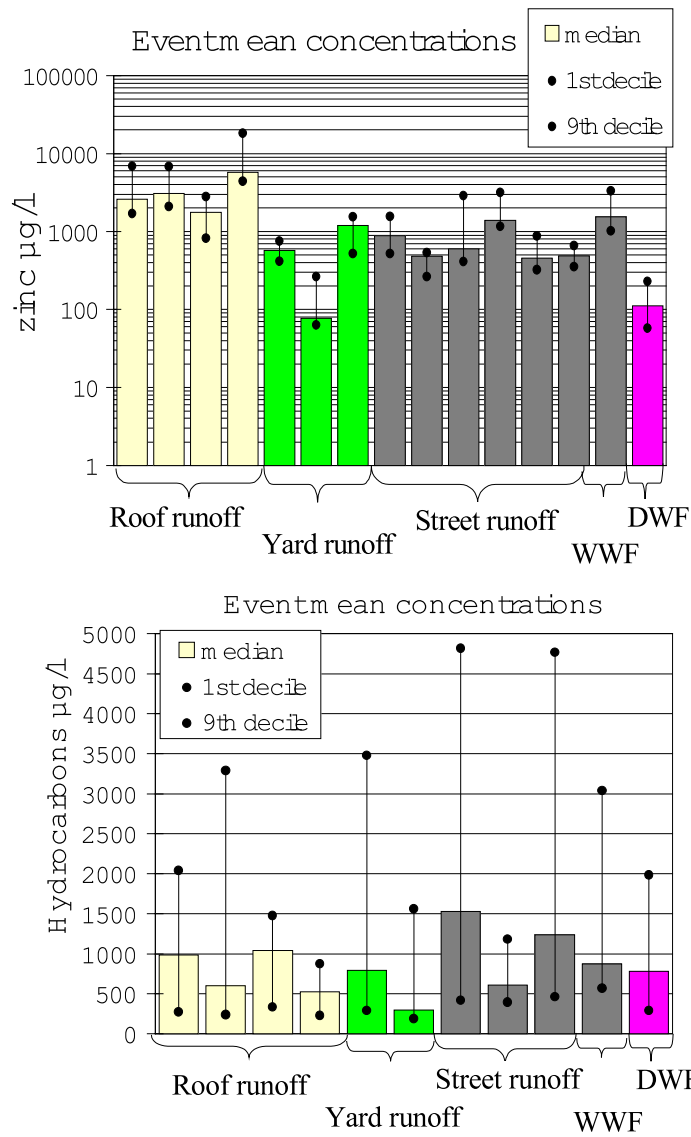
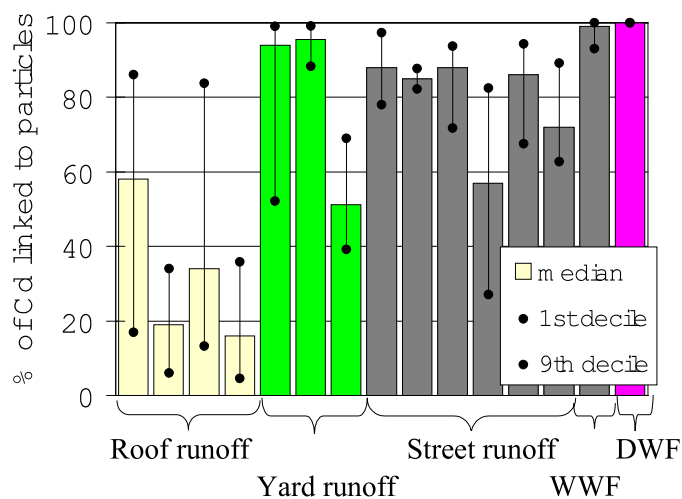


Figure 5 : Median concentrations in zinc and in hydrocarbons, and upper – lower decile range, at different measurement points (in µg.L⁻¹).
 WWF = wet weather flow at the catchment outlet (combined sewer)
 DWF = dry weather flow at the catchment outlet



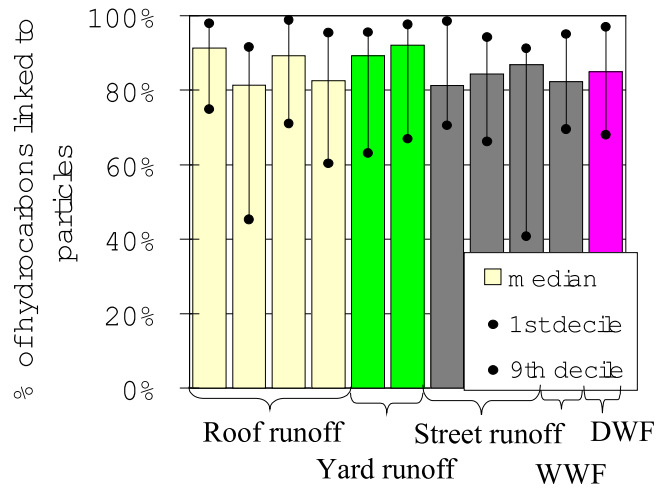


Figure 6 : Percentage of hydrocarbons and cadmium linked to particles at different measurement points.

WWF = wet weather flow at the catchment outlet (combined sewer)
 DWF = dry weather flow at the catchment outlet

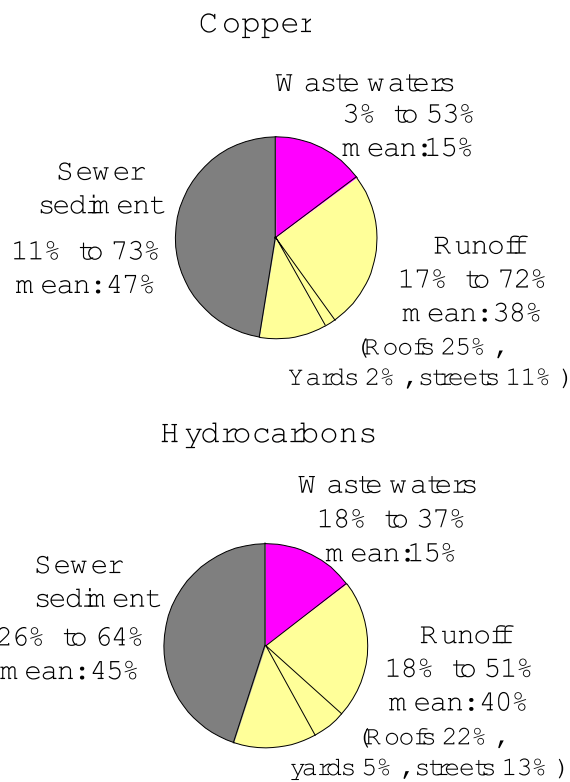


Figure 7 : Contributions of the different sources of pollution to the copper and hydrocarbon masses leaving the catchment area during a rainfall event (minimum, maximum and average over 11 rainfall events for copper and 4 rainfall events for hydrocarbons)

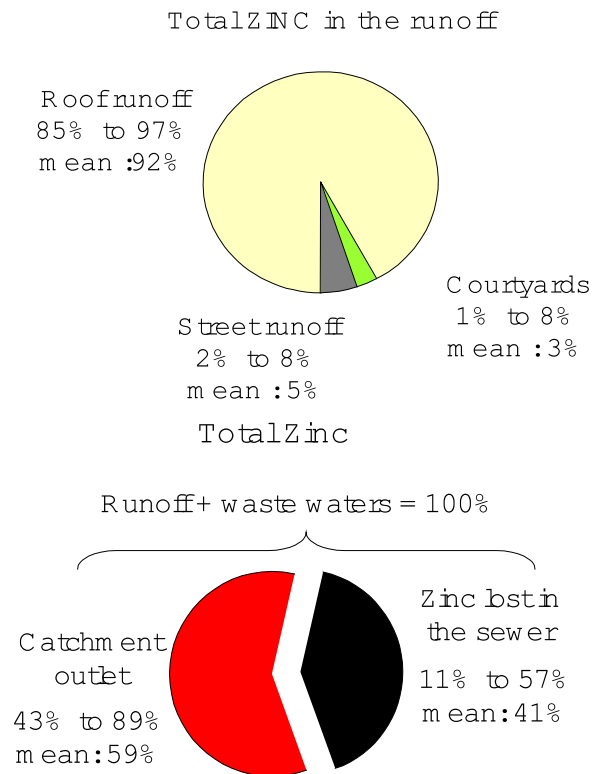


Figure 8 : Contributions of the different sources of pollution to the zinc entering and leaving the catchment area during a rainfall event (maximum, minimum and average of 11 rainfall events).

1999 - : TOWARDS A LONG-TERM ON-SITE OBSERVATORY WHICH INTEGRATES DIFFERENT SPATIAL SCALES

The results obtained up until now on the catchment “Le Marais” confirm the fact that a sewer network is not only a transport system but also a physical, chemical and biological reactor which affects the quality of urban water by its characteristics.

To improve our knowledge in this field, it is necessary to study the dominant processes in the sewer network and to use reliable measurements obtained on different spatial scales.

Because of these results, current avenues of exploration consist of developing an experimental observatory, designed to be long term

(intended to function for at least ten years), over several (5 or 6) adjacent catchment areas, including that of “Le Marais”, going from several tens to several thousands of hectares (Clichy, Achères).

This on-site observatory must enable us to study :

- developments in water quality over a long period in relation to the development of the Paris region, the changes in network management and the reduction of infiltration and inflow waters, ...
- developments in water quality between the upstream and downstream water in a large catchment area, as well as the sources and dominant mechanisms, in relation to the spatial scale,
- pollution transfer and transformation processes on a more local scale.

The predicted results should enable the development of a methodology enabling the competent bodies to choose the control strategy which is best adapted to the characteristics of the storm water.

REFERENCES

Chang M. and Crowley C. (1993). Preliminary observations on water quality of storm runoff from four selected residential roofs. *Wat. Res. Bull.*, **29(5)**, 777-783.

Chebbo G. (1992). *Solides des rejets pluviaux urbains : caractérisation et traitabilité*. PhD thesis, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, Paris, France, 413 p. + appendices.

Förster J. (1996). Patterns of roof runoff contamination and their potential implications on practice and regulations of treatment and local infiltration. *Wat. Sci. Tech.*, **33(6)**, 39-48.

Garnaud S., Mouchel J.-M., Chebbo, G. and Thevenot D.-R. (in press). Heavy metals concentrations in dry and wet atmospheric deposits in Paris district : comparison with urban runoff. *Sci. Tot. Env.*

Garnaud S., Moret C., Mouchel J.-M. and Thevenot D.-R. (1999). Mobility evolution of particulate trace metals in urban runoff samples: street deposits, road runoff, combined sewer deposits and outlet. In: *Proc. 8th international conference on urban storm drainage*, Sydney, Australia (this issue).

Gromaire-Mertz M.-C.(1998). *La pollution des eaux pluviales urbaines en réseau unitaire : caractéristiques et origines*. PhD thesis, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, Paris, France, 502 p. + appendices.

Gromaire-Mertz M.-C., Chebbo G. and Saad M. (1998). Origins and characteristics of urban wet weather pollution in combined sewer systems : the experimental urban catchment « Le Marais » in Paris. *Wat. Sci. Tech.*, 1998, **37**(1), 35-43.

Gromaire-Mertz M.-C., Garnaud S., Gonzalez A. and Chebbo G. (1999). Characterization of urban runoff pollution in Paris. *Wat. Sci. Tech.*, **39**(2), 8p.

Hermann R., Daub J., Förster J. and Stiebel T. (1994). Chemodynamics of trace pollutants during roof and street runoff. *Wat. Sci. Tech.*, **29**(1/2), 73-82.

Krejci V., Dauber L., Novak B. and Gujer W. (1987). Contribution of different sources to pollutant loads in combined sewers. In: *Proc. 4th international conference on urban storm drainage*, Lausanne, Switzerland, pp 34-39.

Saget A. (1994). *Base de données sur la qualité des rejets urbains de temps de pluie : distribution de la pollution rejetée, dimension des ouvrages d'interception*. PhD thesis, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, Paris, France, 333 p.

Torno H. (1984). The EPA Nationwide Urban Runoff Program (NURP). In: *Proceeding of ICUSD 1984, 3rd international conference on urban storm drainage*, Göteborg, Sweden, vol 4, pp 1465-1474.

Annexe I.2 : Programmes d'analyse des éléments métalliques (Cd, Cu, Pb et Zn) en SAA mode four

Cadmium

Etape	Température (°C)	Durée (secondes)	
		Montée	Tenue
1	90	5	10
2	120	5	30
3	800	40	10
4	30	1	15
5	1 600	0	3
6	30	5	1

Volume de l'échantillon injecté = 40 µl ; volume du modificateur de matrice = 1 µl

Cuivre

Etape	Température (°C)	Durée (secondes)	
		Montée	Tenue
1	90	15	10
2	120	5	30
3	1 100	15	20
4	50	5	5
5	2 300	0	2
6	2 650	1	3
7	50	5	5

Volume de l'échantillon injecté = 20 µl

Plomb

Etape	Température (°C)	Durée (secondes)	
		Montée	Tenue
1	90	1	25
2	120	1	30
3	600	1	30
4	30	1	6
5	1 800	0	5
6	2 450	2	2
7	30	5	5

Volume de l'échantillon injecté = 30 µl ; volume du modificateur de matrice = 1 µl

Zinc

Etape	Température (°C)	Durée (secondes)	
		Montée	Tenue
1	90	1	25
2	120	1	30
3	700	1	30
4	30	1	6
5	1 800	0	5
6	2 450	1	1
7	30	5	5

Volume de l'échantillon injecté = 3 µl

Annexe I.3 : Limites de détection du spectrophotomètre d'absorption atomique Perkin Elmer 1100B en mode four (valeurs en $\mu\text{g.l}^{-1}$)

10 échantillons d'eau Milli-Q ont été analysés au spectrophotomètre. La limite de détection est égale à 3 fois la valeur de l'écart-type (indication du fabricant, Perkin Elmer). Les valeurs non déterminées ont été considérées comme égales à zéro pour pouvoir réaliser l'évaluation statistique.

Echantillon	Cadmium	Cuivre	Plomb	Zinc
<i>1</i>	0,01	0,09	0,00	0,00
<i>2</i>	0,00	0,00	0,00	0,00
<i>3</i>	0,00	0,00	0,06	0,00
<i>4</i>	0,00	0,00	0,01	0,00
<i>5</i>	0,00	0,00	0,13	0,02
<i>6</i>	0,01	0,00	0,02	0,26
<i>7</i>	0,00	0,11	0,20	0,02
<i>8</i>	0,00	0,00	0,07	0,00
<i>9</i>	0,00	0,00	0,02	0,00
<i>10</i>	0,00	0,00	0,14	0,00
Ecart type	0,00	0,04	0,07	0,08
Limite de Détection	0,01	0,12	0,20	0,23

Annexe I.4 : Mise au point du protocole : comparaison des valeurs métalliques dissoutes et des surnageants de centrifugation et de décantation (valeurs en $\mu\text{g.l}^{-1}$)

Les différents tests ont été réalisés sur de l'eau usée qui a été prélevée à l'usine de pré-traitement de Clichy (agglomération de la banlieue nord-ouest de Paris) le 23/08/1995.

Cuivre

Echantillon	Temps décantation (h)	Surnageant de décantation	Surnageant de centrifugation	Dissous filtration
1	2	24,1	6,8	3,9
2	3	27,3	11,2	2,6
3	3	19,3	5,7	1,6
4	3	25,5	6,0	0,8
5	4	19,4	9,1	2,5
6	5	13,7	7,7	4,7

Plomb

Echantillon	Temps décantation (h)	Surnageant de décantation	Surnageant de centrifugation	Dissous filtration
1	2	12,6	3,4	3,2
2	3	10,6	3,0	2,0
3	3	10,3	3,3	2,9
4	3	7,5	2,1	2,1
5	4	9,0	2,9	3,1
6	5	6,7	3,7	3,5

Zinc

Echantillon	Temps décantation (h)	Surnageant de décantation	Surnageant de centrifugation	Dissous filtration
1	2	76,5	30,5	10,1
2	3	87,5	25,0	16,1
3	3	50,5	17,0	13,8
4	3	85,5	72,0	30,3
5	4	53,0	30,0	14,4
6	5	48,5	30,0	11,8

Annexe I.5 : Mise au point du protocole : détermination de la masse minimale de particules sèches nécessaire à la mesure des métaux traces particulaires (1^{er} essai)

Ces tests ont été réalisés en deux essais sur des MES collectées par temps sec à l'exutoire du BVUE le 15/11/1995.

Cuivre

Echantillon	Masse sèche (g)	[Cu] SAA (mg.l ⁻¹)	[Cu] (mg.g ⁻¹ m.s.)	[Cu] moyen (mg.g ⁻¹ m.s.)	Dispersion (mg.g ⁻¹ m.s.)	Dispersion (%)
100	0,11	1,75	0,48	0,46	0,02	5
100'	0,11	1,72	0,45			
200	0,20	3,16	0,44	0,44	0,01	2
200'	0,20	2,68	0,43			
500	0,50	7,10	0,47	0,45	0,03	6
500'	0,50	7,44	0,43			
1000	1,05	14,40	0,43	0,43	0,00	0
1000'	1,05	14,68	0,43			

Plomb

Echantillon	Masse sèche (g)	[Pb] SAA (mg.l ⁻¹)	[Pb] (mg.g ⁻¹ m.s.)	[Pb] moyen (mg.g ⁻¹ m.s.)	Dispersion (mg.g ⁻¹ m.s.)	Dispersion (%)
100	0,11	1,98	0,54	0,49	0,07	15
100'	0,11	1,70	0,44			
200	0,20	3,62	0,51	0,49	0,03	6
200'	0,20	2,89	0,46			
500	0,50	6,91	0,46	0,46	0,01	1
500'	0,50	8,08	0,47			
1000	1,05	14,60	0,43	0,43	0,00	1
1000'	1,05	14,72	0,43			

Zinc

Echantillon	Masse sèche (g)	[Zn] SAA (mg.l ⁻¹)	[Zn] (mg.g ⁻¹ m.s.)	[Zn] moyen (mg.g ⁻¹ m.s.)	Dispersion (mg.g ⁻¹ m.s.)	Dispersion (%)
100	0,11	5,61	1,53	1,43	0,15	10
100'	0,11	5,11	1,32			
200	0,20	11,00	1,54	1,50	0,06	4
200'	0,20	9,06	1,45			
500	0,50	22,75	1,50	1,54	0,04	3
500'	0,50	27,15	1,57			
1000	1,05	54,00	1,61	1,56	0,06	4
1000'	1,05	52,20	1,52			

Annexe I.6 : Mise au point du protocole : détermination de la masse minimale de particules sèches nécessaire à la mesure des métaux traces particulaires (2^{ème} essai)

Ces tests ont été réalisés en deux essais sur des MES collectées par temps sec à l'exutoire du BVUE le 27/02/1996.

Cuivre

Echantillon	Masse sèche (g)	[Cu] SAA (mg.l ⁻¹)	[Cu] (mg.g ⁻¹ m.s.)	[Cu] moyen (mg.g ⁻¹ m.s.)	Dispersion (mg.g ⁻¹ m.s.)	Dispersion (%)
50a	0,040	1,00	0,79	0,78	0,11	14
50b	0,036	0,92	0,81			
50c	0,051	1,04	0,63			
50d	0,037	1,02	0,89			
100a	0,083	0,94	0,37	0,38	0,02	4
100b	0,077	0,97	0,38			
100c	0,078	1,01	0,37			
100d	0,076	0,96	0,40			
200a	0,174	2,24	0,39	0,36	0,04	12
200b	0,203	2,15	0,33			

Plomb

Echantillon	Masse sèche (g)	[Pb] SAA (mg.l ⁻¹)	[Pb] (mg.g ⁻¹ m.s.)	[Pb] moyen (mg.g ⁻¹ m.s.)	Dispersion (mg.g ⁻¹ m.s.)	Dispersion (%)
50a	0,040	0,26	0,21	0,17	0,03	17
50b	0,036	0,20	0,18			
50c	0,051	0,23	0,14			
50d	0,037	0,18	0,16			
100a	0,083	0,64	0,25	0,25	0,01	3
100b	0,077	0,64	0,25			
100c	0,078	0,65	0,24			
100d	0,076	0,61	0,26			
200a	0,174	1,66	0,29	0,26	0,03	13
200b	0,203	1,57	0,24			

Zinc

Echantillon	Masse sèche (g)	[Zn] SAA (mg.l ⁻¹)	[Zn] (mg.g ⁻¹ m.s.)	[Zn] moyen (mg.g ⁻¹ m.s.)	Dispersion (mg.g ⁻¹ m.s.)	Dispersion (%)
50a	0,040	2,22	1,75	1,61	0,22	13
50b	0,036	1,89	1,66			
50c	0,051	2,15	1,30			
50d	0,037	2,02	1,75			
100a	0,083	2,25	0,88	0,93	0,06	6
100b	0,077	2,47	0,97			
100c	0,078	2,38	0,87			
100d	0,076	2,34	0,99			
200a	0,174	4,41	0,76	0,70	0,09	12
200b	0,203	4,20	0,64			

Annexe I.7 : Mise au point du protocole : intérêt de la digestion acide du dissous ; concentrations métalliques en $\mu\text{g.l}^{-1}$

Tests réalisés sur des eaux usées prélevées manuellement par temps sec à l'exutoire du bassin versant le 14/12/95 à 14 h.

Cuivre

Extraction	Essai 1	Essai 2	Moyenne	Dispersion	Dispersion (%)
<i>Fluorhydrique / Perchlorique</i>	6,0	9,9	8,0	2,8	35
<i>Nitrique / Perchlorique</i>	10,0	5,8	7,9	3,0	38
<i>Fluorhydrique / Nitrique / Perchlorique</i>	6,6	6,7	6,7	0,1	2
<i>Nitrique / Peroxyde d'hydrogène</i>	7,1	6,8	6,9	0,2	2
<i>Acidification pH 1 par HNO_3</i>	7,0	–	7,0	–	–

Plomb

Extraction	Essai 1	Essai 2	Moyenne	Dispersion	Dispersion (%)
<i>Fluorhydrique / Perchlorique</i>	3,0	4,4	3,7	1,0	28
<i>Nitrique / Perchlorique</i>	1,7	1,5	1,6	0,1	9
<i>Fluorhydrique / Nitrique / Perchlorique</i>	2,6	2,9	2,7	0,2	6
<i>Nitrique / Peroxyde d'hydrogène</i>	4,0	4,3	4,1	0,2	5
<i>Acidification pH 1 par HNO_3</i>	3,7	–	3,7	–	–

Zinc

Extraction	Essai 1	Essai 2	Moyenne	Dispersion	Dispersion (%)
<i>Fluorhydrique / Perchlorique</i>	18,7	14,4	16,6	3,0	18
<i>Nitrique / Perchlorique</i>	24,0	21,7	22,9	1,6	7
<i>Fluorhydrique / Nitrique / Perchlorique</i>	13,3	35,3	24,3	15,6	64
<i>Nitrique / Peroxyde d'hydrogène</i>	29,0	28,4	28,7	0,4	1
<i>Acidification pH 1 par HNO_3</i>	29,0	–	29,0	–	–

Annexe I.8 : Mise au point du protocole : concentrations métalliques de Cu, de Pb et de Zn mesurées sur des eaux usées par 4 digestions acides différentes (en $\mu\text{g.l}^{-1}$)

Tests réalisés sur des eaux usées prélevées manuellement par temps sec à l'exutoire du bassin versant le 14/12/95 à 14 h.

Cuivre

Extraction	Essai 1	Essai 2	Moyenne	Dispersion	Dispersion (%)
<i>Fluorhydrique / Perchlorique</i>	78,0	69,0	73,5	6,4	9
<i>Nitrique / Perchlorique</i>	67,8	66,4	67,1	1,0	1
<i>Fluorhydrique / Nitrique / Perchlorique</i>	61,6	60,6	61,1	0,7	1
<i>Nitrique / Peroxyde d'hydrogène</i>	49,6	61,2	55,4	8,2	15

Plomb

Extraction	Essai 1	Essai 2	Moyenne	Dispersion	Dispersion (%)
<i>Fluorhydrique / Perchlorique</i>	33,8	35,7	34,8	1,3	4
<i>Nitrique / Perchlorique</i>	30,9	23,8	27,4	5,0	18
<i>Fluorhydrique / Nitrique / Perchlorique</i>	32,6	28,5	30,6	2,9	9
<i>Nitrique / Peroxyde d'hydrogène</i>	23,9	19,2	21,6	3,3	15

Zinc

Extraction	Essai 1	Essai 2	Moyenne	Dispersion	Dispersion (%)
<i>Fluorhydrique / Perchlorique</i>	150,0	173,0	161,5	16,3	10
<i>Nitrique / Perchlorique</i>	124,0	81,6	102,8	30,0	29
<i>Fluorhydrique / Nitrique / Perchlorique</i>	130,0	147,0	138,5	12,0	9
<i>Nitrique / Peroxyde d'hydrogène</i>	132,0	137,0	134,5	3,5	3

Annexe I.9 : Mise au point du protocole : concentrations métalliques de Cu, de Pb et de Zn mesurées sur des biofilms, des dépôts grossiers et du matériel particulaire des eaux usées de temps sec par 3 digestions acides différentes (en mg.kg^{-1} m.s.)

Tests réalisés sur plusieurs types d'échantillons de réseau recueillis par temps sec, manuellement, le 14/12/95 à 14 h, à l'exutoire du BVUE : eaux usées, dépôt en réseau, biofilm déposé sur les parois du collecteur Rivoli.

Cuivre

Biofilm

Extraction	Essai 1	Essai 2	Moyenne	Dispersion	Dispersion (%)
<i>Fluorhydrique / Perchlorique</i>	0,62	0,64	0,63	0,01	2
<i>Nitrique / Perchlorique</i>	0,68	0,72	0,70	0,03	4
<i>Fluorhydrique / Nitrique / Perchlorique</i>	0,72	0,68	0,70	0,03	4

Dépôt grossier

Extraction	Essai 1	Essai 2	Moyenne	Dispersion	Dispersion (%)
<i>Fluorhydrique / Perchlorique</i>	0,43	0,42	0,43	0,01	2
<i>Nitrique / Perchlorique</i>	0,65	0,63	0,64	0,01	2
<i>Fluorhydrique / Nitrique / Perchlorique</i>	0,26	0,25	0,26	0,01	3

Particules des eaux usées

Extraction	Essai 1	Essai 2	Moyenne	Dispersion	Dispersion (%)
<i>Fluorhydrique / Perchlorique</i>	0,33	0,33	0,33	0,00	0
<i>Nitrique / Perchlorique</i>	0,34	0,33	0,34	0,01	2
<i>Fluorhydrique / Nitrique / Perchlorique</i>	0,38	0,38	0,38	0,00	0

Plomb

Biofilm

Extraction	Essai 1	Essai 2	Moyenne	Dispersion	Dispersion (%)
<i>Fluorhydrique / Perchlorique</i>	0,55	0,57	0,56	0,01	3
<i>Nitrique / Perchlorique</i>	0,56	0,55	0,56	0,01	1
<i>Fluorhydrique / Nitrique / Perchlorique</i>	0,57	0,52	0,55	0,04	6

Dépôt grossier

Extraction	Essai 1	Essai 2	Moyenne	Dispersion	Dispersion (%)
<i>Fluorhydrique / Perchlorique</i>	1,00	0,65	0,83	0,25	30
<i>Nitrique / Perchlorique</i>	1,09	0,83	0,96	0,18	19
<i>Fluorhydrique / Nitrique / Perchlorique</i>	0,57	–	0,57	–	–

Particules des eaux usées

Extraction	Essai 1	Essai 2	Moyenne	Dispersion	Dispersion (%)
<i>Fluorhydrique / Perchlorique</i>	0,15	0,15	0,15	0,00	0
<i>Nitrique / Perchlorique</i>	0,15	0,16	0,16	0,01	5
<i>Fluorhydrique / Nitrique / Perchlorique</i>	0,17	0,16	0,17	0,01	4

Zinc*Biofilm*

Extraction	Essai 1	Essai 2	Moyenne	Dispersion	Dispersion (%)
<i>Fluorhydrique / Perchlorique</i>	4,09	4,15	4,12	0,04	1
<i>Nitrique / Perchlorique</i>	3,87	3,59	3,73	0,20	5
<i>Fluorhydrique / Nitrique / Perchlorique</i>	4,48	5,01	4,75	0,37	8

Dépôt grossier

Extraction	Essai 1	Essai 2	Moyenne	Dispersion	Dispersion (%)
<i>Fluorhydrique / Perchlorique</i>	4,67	3,06	3,87	1,14	29
<i>Nitrique / Perchlorique</i>	3,15	2,59	2,87	0,40	14
<i>Fluorhydrique / Nitrique / Perchlorique</i>	2,55	1,57	2,06	0,69	34

Particules des eaux usées

Extraction	Essai 1	Essai 2	Moyenne	Dispersion	Dispersion (%)
<i>Fluorhydrique / Perchlorique</i>	0,80	0,91	0,86	0,08	9
<i>Nitrique / Perchlorique</i>	1,07	0,91	0,99	0,11	11
<i>Fluorhydrique / Nitrique / Perchlorique</i>	0,96	0,98	0,97	0,01	1

Annexe I.10 : Mise au point du protocole : intérêt de l'évaporation des échantillons liquides avant la digestion acide

Ces tests ont été réalisés sur deux types d'échantillons prélevés par temps de pluie le 5 Juillet 1996 : des eaux transitant à l'exutoire (MES = 98 mg.l⁻¹) et des eaux de ruissellement prélevées à l'avaloir Vieille du Temple (MES = 215 mg.l⁻¹). Le protocole de digestion acide choisi (HNO₃ - HClO₄) a été appliqué en triple.

Echantillon	Cuivre		Plomb		Zinc	
	<i>Evaporé</i>	<i>Normal</i>	<i>Evaporé</i>	<i>Normal</i>	<i>Evaporé</i>	<i>Normal</i>
<i>Exutoire n°1</i>	78,6	118,8	219,8	222,6	1 020	1 412
<i>Exutoire n°2</i>	99,4	118,7	173,4	199,9	1 389	1 205
<i>Exutoire n°3</i>	89,1	118,9	156,6	185,4	1 099	1 309
<i>VdT n°1</i>	92,9	136,5	363,3	548,6	802	988
<i>VdT n°2</i>	108,4	101,8	421,4	504,5	842	820
<i>VdT n°3</i>	111,6	108,0	443,0	527,1	819	910

Annexe I.11 : Validation du protocole de digestion acide :
concentrations métalliques particulières de Cd, de Cu, de Pb et de Zn
mesurées sur 3 échantillons certifiés

Echantillon certifié NIST 1648

Essai	Poids (g)	Cadmium		Cuivre		Plomb		Zinc	
		($\mu\text{g.l}^{-1}$)	(mg.kg^{-1} m.s.)	($\mu\text{g.l}^{-1}$)	(mg.kg^{-1} m.s.)	($\mu\text{g.l}^{-1}$)	(mg.kg^{-1} m.s.)	($\mu\text{g.l}^{-1}$)	(mg.kg^{-1} m.s.)
1	0,164	398	74	3 110	578	37 200	6 912	26 100	4 850
2	0,146	315	72	2 480	566	29 300	6 682	20 600	4 698
3	0,142	338	72	2 650	565	29 100	6 200	21 800	4 645
4	0,142	335	71	2 660	567	30 800	6 565	22 000	4 689
5	0,168	395	72	3 090	565	36 600	6 697	25 800	4 721
6	0,161	325	72	2 550	568	29 600	6 592	21 400	4 766
Moyenne		351	72	2 757	568	32 100	6 608	22 950	4 728
Ecart-type		36	1	274	5	3 769	234	2 375	72

Echantillon certifié BCR 144R

Essai	Poids (g)	Cadmium		Cuivre		Plomb		Zinc	
		($\mu\text{g.l}^{-1}$)	(mg.kg^{-1} m.s.)	($\mu\text{g.l}^{-1}$)	(mg.kg^{-1} m.s.)	($\mu\text{g.l}^{-1}$)	(mg.kg^{-1} m.s.)	($\mu\text{g.l}^{-1}$)	(mg.kg^{-1} m.s.)
1	0,678	34	1,56	6 020	277	2 040	94	19 500	897
2	0,555	27	1,65	4 580	279	1 570	96	15 200	926
3	0,650	27	1,47	5 130	279	1 750	95	17 500	951
4	0,752	29	1,38	5 660	270	2 080	99	19 500	929
5	0,665	27	1,40	5 420	280	1 940	100	17 900	926
6	0,764	27	1,46	5 180	281	1 820	99	17 500	948
7	0,611	27	1,47	5 070	276	1 760	96	17 300	943
8	0,958	38	1,44	7 090	269	2 290	87	24 200	919
9	0,622	28	1,60	4 700	269	1 680	96	16 200	928
10	0,711	32	1,61	5 340	268	1 890	95	18 900	949
Moyenne		30	1,50	5 419	275	1 882	96	18 370	932
Ecart-type		4	0,09	723	5	213	4	2460	17

Echantillon certifié BCR 146R

Essai	Poids (g)	Cadmium		Cuivre		Plomb		Zinc	
		($\mu\text{g}\cdot\text{t}^1$)	($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ <i>m.s.</i>)	($\mu\text{g}\cdot\text{t}^1$)	($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ <i>m.s.</i>)	($\mu\text{g}\cdot\text{t}^1$)	($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ <i>m.s.</i>)	($\mu\text{g}\cdot\text{t}^1$)	($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ <i>m.s.</i>)
1	0,713	387	17,1	18 800	833	12 970	574	74 000	3 278
2	0,745	394	16,8	19 100	812	13 050	555	78 000	3 318
3	0,608	335	17,3	17 700	913	11 060	571	68 000	3 509
4	0,878	473	17,3	22 700	830	14 350	525	88 000	3 218
5	0,518	286	17,4	14 200	866	9 470	577	55 000	3 354
6	0,696	370	17,0	19 500	896	12 060	554	69 000	3 172
7	0,688	370	17,1	20 200	936	11 960	554	68 000	3 151
8	0,670	360	17,1	18 700	888	11 630	552	67 000	3 180
9	0,799	447	17,9	20 600	825	13 770	551	77 000	3 084
10	0,620	333	17,4	15 900	831	10 670	558	60 000	3 137
Moyenne		376	17,2	18 740	863	12 099	557	70 400	3 240
Ecart-type		55	0,3	2 398	43	1 483	15	9 395	127

Annexe I.12 : Validation du protocole de digestion acide : essais de bilans par comparaison entre le total et la somme (dissous + particulaire) (concentrations en $\mu\text{g.l}^{-1}$)

Cas des eaux usées de temps sec (prélevées le 14/12/1995 à l'exutoire du BVUE)

Métal	Dissous	Particulaire	Total	Total – (Dissous + Particulaire) (%)
<i>Cuivre</i>	7,9	68,1	67,1	- 12
<i>Plomb</i>	1,6	30,0	27,4	- 13
<i>Zinc</i>	22,9	198,2	255,0	+ 15

Cas de l'avaloir Vieille du Temple (pluie prélevée le 27/02/1996)

Métal	Dissous	Particulaire	Total	Total – (Dissous + Particulaire) (%)
<i>Cuivre</i>	8,8	94,7	115,4	+ 12
<i>Plomb</i>	4,9	370,6	351,0	- 7
<i>Zinc</i>	102,0	640,0	906,0	+ 22

Cas de l'exutoire (pluie prélevée le 27/02/1996)

Métal	Dissous	Particulaire	Total	Total – (Dissous + Particulaire) (%)
<i>Cuivre</i>	3,3	92,1	118,7	+ 24
<i>Plomb</i>	4,4	160,1	202,6	+ 23
<i>Zinc</i>	420,0	693,8	1 308,4	+ 17

Annexe I.13 : Protocole d'analyse des métaux traces

8th International Conference on Urban Storm Drainage, 31 Août au 3 Septembre 1999, Sydney (Australie), accepté pour parution dans les actes du colloque

SIGNIFICANCE OF DISSOLVED AND PARTICULATE METAL AND HYDROCARBON DETERMINATIONS IN URBAN RUNOFF SAMPLES

Ana GONZALEZ^{*}, Stéphane GARNAUD^{**}, Sonia CARPENTIER^{*}, Régis MOILLERON^{*}, and Daniel R. THÉVENOT^{*}.

**: CEREVE, Faculté de Sciences et Technologie, Université Paris XII-Val de Marne, 61 Avenue du Général de Gaulle, 94010 Créteil Cedex, France*

*** : CEREVE, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, Cité Descartes, 6-8 Avenue Blaise Pascal, 77455 Marne La Vallée Cedex 2, France.*

ABSTRACT

The objectives of this paper are (i) to present reliable methods of quantification of both hydrocarbons and metals in dissolved and particulate urban runoff samples as well as atmospheric deposits, (ii) to emphasise on the validation procedure of these methods by using replicates, available certified samples or standard mixtures. NIST 1648 (urban particulate matter), BCR 144 R and 146 R (trace elements in sewage sludge from domestic and industrial origin, respectively), NIST 1643c (trace elements in water), SPS-WW1 and SPS-SW2 (waste and surface waters, respectively), were used with success for validating metal extraction and analysis procedures. In the absence of certified urban runoff sample for particulate or dissolved aliphatic hydrocarbons, NIST SRM 1941a was used as noncertified particulate sample (marine sediment certified only for aromatic hydrocarbons) and Florida TPH mix (NSI Environmental Solutions) as a mixture of 17 dissolved aliphatic hydrocarbons from C₁₀ to C₄₀. Such

validation procedures enable a better discrimination between sample heterogeneity and determination precision.

KEY WORDS

Hydrocarbon, metal, determination, validation, urban runoff, sampling.

INTRODUCTION

Since 1996, an experimental catchment area has been set up by the Cereve in the centre of Paris (France) in order to study urban storm water from the atmosphere to the combined sewer outlet (Chebbo *et al.*, 1999). Briefly, this catchment covers an area of 42 ha, densely populated (295 inhabitants.ha⁻¹) and is impervious at 90%. This catchment can be divided into three kinds of urban surfaces, leading to three different types of runoff: roofs cover 54.5% of the area, streets represent 23%, and the remaining 22.5% of the surface takes in courtyards, gardens and public areas. The experiments carried out in this catchment were based on the characterisation of the different types of urban runoff from a town centre including a combined drainage network. Many parameters have been measured including micropollutants such as hydrocarbons (aromatic and aliphatic hydrocarbons) and metals (Cu, Zn, Pb, Cd) (Chebbo *et al.*, 1999).

Quantitative analysis of such individual pollutants at trace levels, i.e. metals and hydrocarbons, still present many difficulties especially when one takes into account spatial and temporal heterogeneity of samples. Therefore analysts have to validate the whole procedure, from the sampling to the analysis itself, in order to get reliable data. During the last ten years, the accuracy and precision of such measurements have increased. At the same time, detection limits have tremendously decreased. Improvements in procedures for extraction, purification and quantification have been achieved (Baumard and Budzinski, 1997a, b).

The reproducibility of a method can be estimated with the replicate analysis of a homogeneous sample. However, the systematic bias of the system, i.e. the accuracy of the analytical procedure, can be estimated by analysing certified reference material that has been well characterised and is similar in structure and contamination with actual samples.

The analytical procedures developed for the analysis of hydrocarbons and metals have several objectives. Firstly, it is important to obtain an extract, free of most of the interfering compounds. Secondly, the absolute losses of compound (for all the different steps of the protocol) are estimated. Finally the whole protocol is validated resulting in an optimised reproducibility for the analytical procedure and the best recoveries for the compounds studied.

MATERIAL AND METHODS

Sampling strategy in the experimental urban catchment

The experiments carried out in this catchment were based on the characterisation of different types of urban runoff from a town centre (atmospheric deposit, roof, road and yard runoff, dry and wet weather waste water), in 1996 and 1997, which were collected for assessing the sources and evolution of pollutants during their transport within urban catchment. Sampling procedures for urban runoff within the experimental urban catchment “Le Marais” have been previously described (Gromaire-Mertz *et al.*, 1998a, b).

Processing of samples

To avoid contamination of the sample the vessels used for sampling were treated as follows : (i) for hydrocarbons, glassware was cleaned with 5 % Decon detergent (Prolabo) and water, rinsed with purified water (Milli-Ro 5 Plus, Millipore), calcinated in an oven at 450°C for 2h and then rinsed with acetone, solvents were purified by distillation,

(ii) for metals, polyethylene or Teflon vessels were soaked for 24h in 2 % Extran detergent (Merck) and 24h in 10 % nitric acid baths, then thoroughly rinsed with ultrapure water (Milli-Q Plus 185, Millipore) before drying in a laminar flow hood, inside a class 1000 clean room.

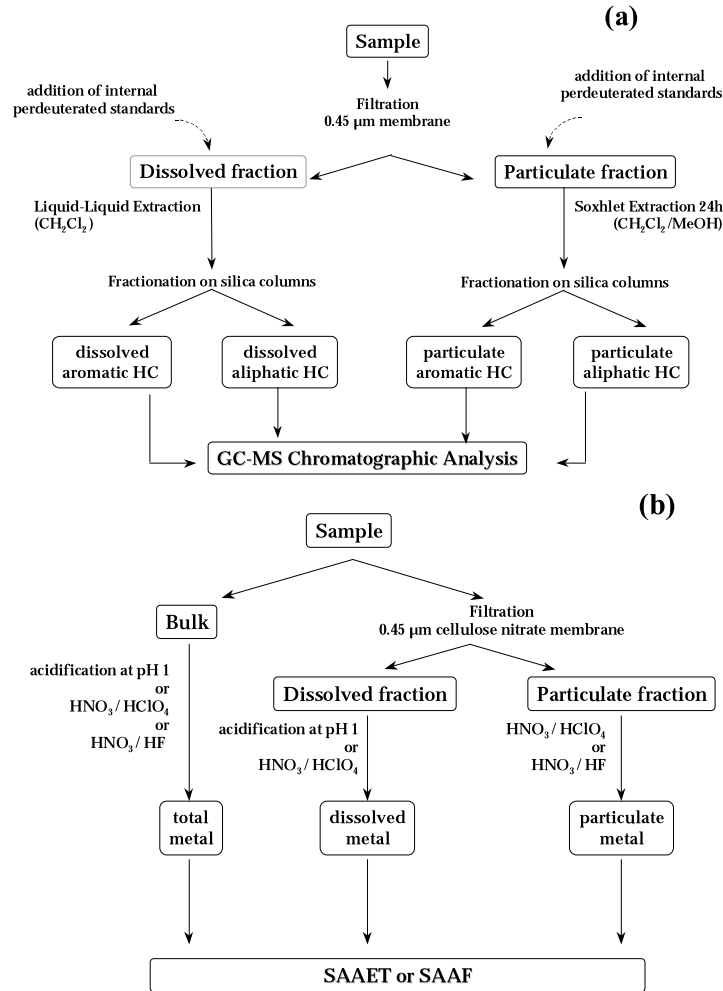


Figure 1: General scheme for (a) hydrocarbon and (b) metal determination

The general schemes for the determination of the micropollutant are described on Figure 1. The solid phase was separated from the dissolved phase using filtration: (i) for hydrocarbons, with pre-extracted 0.45 μm membrane (Millipore), previously heated at 450°C during 2 h, (ii) for metals, with 0.45 μm cellulose nitrate membrane, previously soaked in 0.5% HCl for 24 h. The solid phase was then dried to a constant weight at 40°C for hydrocarbons and 60°C for metals. Samples were kept at 4°C in the dark prior to analysis.

Determination of hydrocarbons. Aromatic and aliphatic hydrocarbons were determined by GC-MS (Hewlett Packard HP G 1800 A) using a PONA column, 50 m x 0.20 mm (Hewlett Packard). Before extraction internal perdeuterated standards were added, i.e. Dodecane D₂₆, Tetracosane D₅₀, Triacotane D₆₂, Naphtalene D₈, Phenanthrene D₁₀, Pyrene D₁₀, Benzo(a)pyrene D₁₂, Benzo(ghi)perylene D₁₂.

Determination of metals. Cd, Cu, Pb and Zn were determined by Atomic Absorption Spectroscopy (Perkin Elmer, 100B) either in air-acetylene flame (SAAF) or in electrothermic graphite furnaces (SAAET) (Perkin Elmer, HGA 700 with AS 70 sample processor) depending on the metal concentration whatsoever the treatment of the sample was. 1 µl 100 g.l⁻¹ NH₄H₂PO₄ was added to 30-40 µl samples, as matrix modifier, for SAAET determination of cadmium and lead (Garnaud *et al.*, in press).

VALIDATION PROCEDURE OF ALIPHATIC HYDROCARBON DETERMINATION

The main problem to solve for the determination of hydrocarbons is the lack of urban samples having certified concentration in aliphatic hydrocarbons. Thus the marine sediment SRM 1941a (NIST) was used for its homogeneity and stability: it presents certified values for aromatic hydrocarbons, whereas the aliphatic concentrations are given as noncertified, i.e. indicative. Likewise, dissolved hydrocarbon extraction was assessed using a mixture of 17 dissolved aliphatic hydrocarbons (Florida TPH mix, NSI Environmental Solutions). This is the reason why the validation of the aliphatic hydrocarbons determination was considered as a priority in this work. Each step of the whole procedure has been separately investigated.

Solid-Liquid extraction of particulate hydrocarbons

Particulate samples were Soxhlet extracted for 24 h in a mixture of CH₂Cl₂/MeOH (80/20; v/v). The total organic extract was reduced to a small volume (500 µl) using a rotatory evaporator and near dryness under nitrogen stream.

Some Soxhlet blanks were analysed. Clean filters (without any particles) were introduced in a cartridge and put in the Soxhlet device. The results obtained represent 3 % of the total resolved hydrocarbons found in particulate samples from the experimental catchment “Le Marais” (Gromaire-Mertz *et al.*, 1998a, b). In order to improve these results, we isolated the Soxhlet from the laboratory atmosphere by filtering the air on top of the Soxhlet device with glass cotton. The obtained level decreased to 1.15 % of the total resolved hydrocarbons found in particulate samples. The use of pre-combusted filters and pre-extracted cartridge gave the best blank results with 0.5 % of the total resolved hydrocarbons found in particulate samples from the experimental catchment.

The certified material SRM 1941a was used to evaluate the Soxhlet extraction efficiency. The percentage of recovery ranged between 58 and 138 %. These results, quite similar to those of Evans *et al.* (1990), i.e. 83 and 131 %, have been calculated using the indicative values given by NIST.

Liquid-Liquid extraction of dissolved hydrocarbons

The dissolved hydrocarbons were liquid-liquid extracted 4 times with 30 ml of CH₂Cl₂. The extract was then reduced to a small volume, as for the particulate samples. Different tests were performed in order to evaluate the quality of our extraction method.

A first series of blanks were carried out to test the reagents involved in the liquid-liquid extraction protocol. Perdeuterated hydrocarbons (Dodecane D₂₆, Tetracosane D₅₀, Triacontane D₆₂, Naphtalene D₈, Phenanthrene D₁₀, Pyrene D₁₀, Benzo(a)pyrene D₁₂, Benzo(ghi)perylene D₁₂) were added to the reagents as internal

standards. This blank showed $6 \mu\text{g.l}^{-1}$ of total resolved hydrocarbons which is less than 4% of the concentrations found in urban dissolved samples. We can consider our results concerning blanks as satisfying. In order to evaluate the liquid-liquid extraction efficiency, we used Florida TPH mix (NSI Environmental Solutions,), which is a mixture of 17 dissolved aliphatic hydrocarbons from C_{10} to C_{40} , but not an urban sample. The percentage of recovery was $96 \pm 15 \%$ (average \pm standard deviation).

Use of several perdeuterated hydrocarbons for determination of aliphatic and aromatic hydrocarbons

The general scheme for hydrocarbons determination comprises an extraction step, one or several purification steps and a GC-MS quantification. During all these steps, the different analytes can be partially lost. It is therefore important to use an adequate quantification method with internal standards. The internal standard is a component which has a retention time slightly different from the retention time of the component we want to quantify. Many authors (Baumard and Budzinski, 1997b; Rogge *et al.*, 1997) chose perdeuterated hydrocarbons as internal standards.

Using GC-MS, the area of the peak is a function of the quantity injected into the analyser (Baugh, 1993). So the equation to quantify hydrocarbons can be written as follows: $C_X = C_D * A_X/A_D$, with: C_X the concentration in the unknown compound, C_D the concentration of the corresponding perdeuterated compound, A_X the peak area of the unknown compound, A_D the peak area of the corresponding perdeuterated compound. Such calculations assume that sensitivities are identical for both species and that both concentrations are within the GC linear domain.

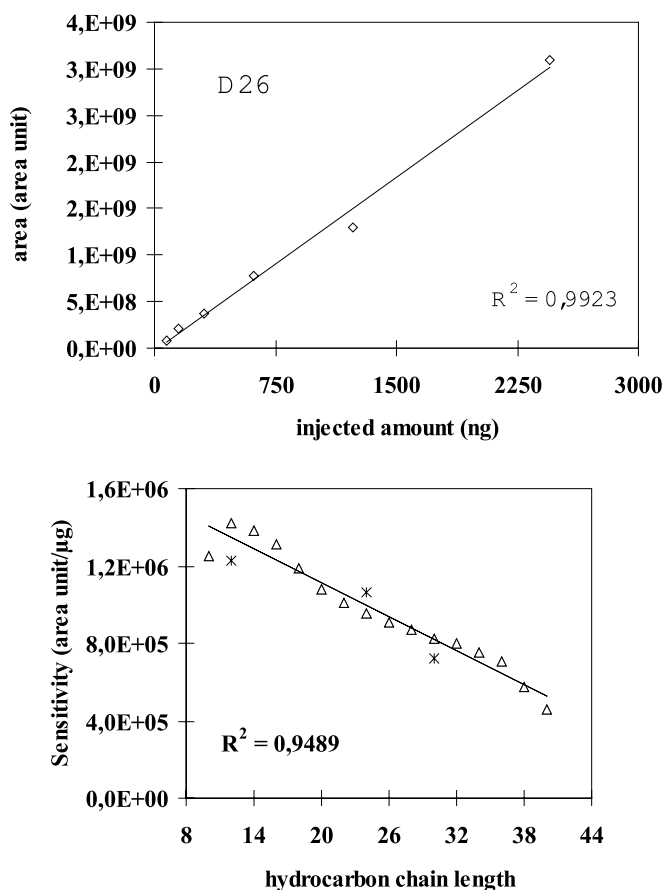


Figure 2: (a) Sensitivity determination: area of perdeuterated Dodecane D₂₆ peaks vs. injected mass, (b) sensitivity vs. hydrocarbon chain length with (\square) non perdeuterated or (*) perdeuterated hydrocarbons

Linearity was observed between 20 and 2500 ng Dodecane D₂₆ injected (Fig. 2a) and between 10 and 800 ng Tetracosane D₅₀ injected, and covers the whole range of concentrations which were determined. For Triacontane D₆₂, the linearity ranged only between 50 and 800 ng injected. This limitation is probably related to the length of the carbon chain which involves lower sensitivity.

The sensitivity of a hydrocarbon analysed by GC-MS depends largely on the carbon chain length of this hydrocarbon (Barrick *et al.*, 1982) (Fig. 2b). In fact, the hydrocarbon chain length influences the hydrocarbon boiling point which itself acts on the hydrocarbon retention time. This sensitivity variation should obviously be taken into account for hydrocarbon determination. Therefore, the use of 3 different internal standards, which cover the whole range of aliphatic hydrocarbons analysed, is a good way of avoiding such errors:

Dodecane D₂₆ was used for hydrocarbon chain length ranging between 10 and 20, Tetracosane D₅₀ between 21 and 29, and Triacosane D₆₂ between 30 and 40.

Separation of aliphatic and aromatic hydrocarbons

Aliphatic hydrocarbons have to be separated from aromatic ones in order to get clearer chromatograms, for example using adsorption on silica gel (Hites *et al.*, 1980; Barrick *et al.*, 1982; Wang *et al.*, 1997). This separation was tested with a mixture of perdeuterated aliphatic (Dodecane D₂₆, Tetracosane D₅₀, and Triacosane D₆₂) and aromatic (Naphtalene D₈ -napt*-, Phenanthrene D₁₀ - phe*-, Pyrene D₁₀ - pyr*-, Benzo(a)pyrene D₁₂) hydrocarbons. This mixture was eluted from the silica gel column with: (i) 6 ml hexane and 6 ml of hexane-dichloromethane mixture (80:20, v/v) (method 1) or (ii) 4 ml hexane and 6 ml hexane-dichloromethane mixture (80:20, v/v) (method 2) (Fig. 3). Method 2 allows the complete separation of the aromatic compounds from the aliphatic ones. Knowing that the behaviour of a perdeuterated hydrocarbon is identical to the behaviour of the same non perdeuterated hydrocarbon, method 2 was adopted to separate aromatic hydrocarbons from aliphatic hydrocarbons.

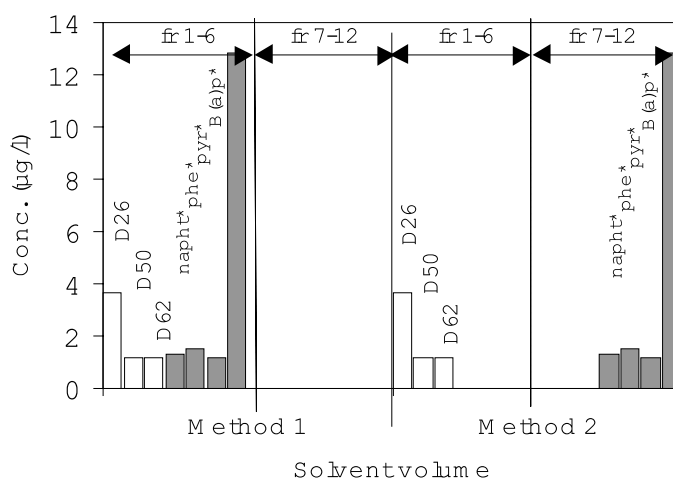


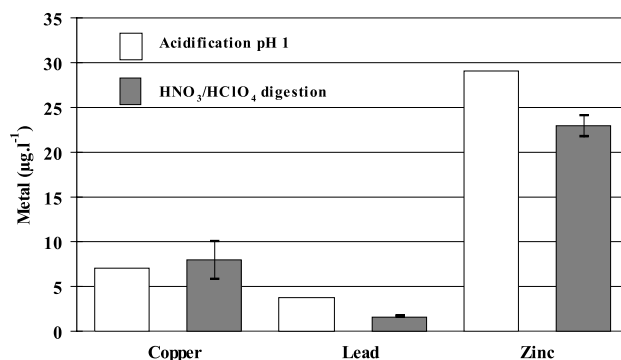
Figure 3: Comparison between two separating methods of aliphatic and aromatic hydrocarbons, using adsorption chromatography: fr i-j refers to the volume (ml) of eluting solvent and D₂₆ to Dodecane, D₅₀ to Tetracosane, D₆₂ to Triacosane and napt* to Naphtalene D₈, phe* to Phenanthrene D₁₀, pyr* to Pyrene D₁₀, B(a)p* to Benzo(a)pyrene D₁₂

VALIDATION PROCEDURE OF METAL DETERMINATION

Acidification or digestion for metal determination in urban samples and atmospheric deposits

Determination of dissolved metals in urban catchment samples: acidification or digestion ? The acidification at pH 1 with nitric acid gives better results than digestion using concentrated nitric-perchloric acid mixture (Fig. 4a). The digestion leads to losses of metals due to the several steps involved in the handling of the sample whereas the acidification is a one-step procedure.

Determination of particulate metals in urban catchment samples. A comparison between two types of digestion, i.e. concentrated nitric-perchloric acid mixture and fluorhydric-perchloric acid mixture, was carried out on wet and dry samples, both types of digestion yield similar metal concentration (Fig. 4b). A similar experiment, carried out on the certified sample NIST 1648 (urban particulate matter) showed the fluorhydric-perchloric digestion yield a metal amount lower than the expected amount, from 4 up to 16% (Table 1). The nitric-perchloric digestion is therefore recommended for polluted samples specially urban samples containing high amount of organic matter (Robbe, 1984).



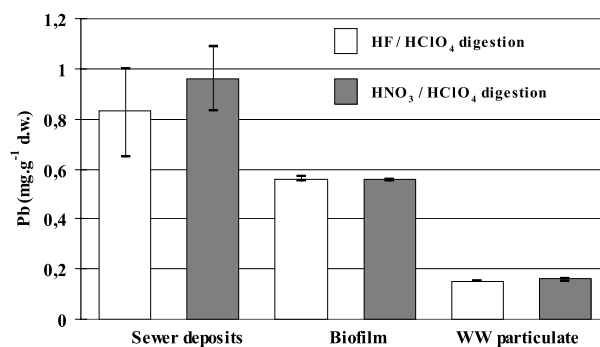


Figure 4: (a) Comparison of the dissolved metal determination using acidification at pH 1 or HNO₃/HClO₄ digestion, and (b) of the particulate lead determination using HF/HClO₄ or HNO₃/HClO₄ digestion

These preliminary experiments lead us to recommend the following procedures: for dissolved metal the acidification at pH 1 with nitric acid ensures a good recovery, whereas for wet and dry samples the use of the nitric-perchloric digestion give the better results.

Table 1: Comparison between certified metal concentrations of NIST 1648 and measured concentrations using HF-HClO₄ and HNO₃-HClO₄ (mean value ± dispersion). The figure in bracket is the difference, expressed in percentage, between the measured and the certified values.

Metal	Certified amount (mg.kg ⁻¹ d.w.)	Measured amount (mg.kg ⁻¹ d.w.)			
		HNO ₃ -HClO ₄		HF-HClO ₄	
Cd	75 ± 7	84 ± 7	(+ 12 %)	72 ± 7	(- 4 %)
Cu	609 ± 27	595 ± 23	(- 2 %)	512 ± 45	(- 16 %)
Pb	6550 ± 80	6 460 ± 250	(- 1 %)	5 810 ± 390	(- 11 %)
Zn	4760 ± 14	5 040 ± 190	(+ 6 %)	4 310 ± 400	(- 9 %)

Determination of metals in atmospheric samples. A comparison between acidification at pH 1 and nitric-perchloric digestion has been carried out on three different types of atmospheric samples: dry (n=3), wet (n=14) and bulk (n=18) deposits. Assessing dry deposition samples, pH 1 acidification leads to a recovery of only 20 to 80% of the amount extracted by digestion. On the contrary, for wet and bulk deposits, acidification and digestion gave the same recovery. Hence those results demonstrate that the nitric-perchloric digestion was unnecessary for wet and bulk deposits, whereas it gave the best extraction for dry deposits.

The use of certified sample for dissolved and particulate metals

The nitric-perchloric digestion used for particulate metal determination was validated using 3 certified samples : NIST 1648 (urban particulate matter), BCR 144R and 146R (industrial and domestic sludge). Except for cadmium in BCR 144R sample, which levels are very low, i.e. 1.5 mg.kg^{-1} d.w., deviations between measured and certified values were lower than 10 %. Whereas standard deviations obtained on replicates of particulate standard ranged between 2 to 9 %, replicates between dry deposits samples could be much worse sometimes reaching a 50 % dispersion (average dispersion was 10 %). We suggest that such large dispersion was related to a poor homogenisation of samples due to the presence of adhesive material, like soot, in the samples.

Dissolved metal determinations were also validated using 3 certified samples : NIST 1643c (fresh water), SPS WW1 and SW2 (waste and surface water). These samples were systematically used to control the validity of all calibration curves. Table 3 compares mean and standard deviation obtained with certified values and 95% limit of confidence. Except for copper in SPS SW2 sample, deviations between measured and certified values are lower than 5 %.

Table 3: Comparison between the measured and certified amounts of dissolved metal for 3 certified samples: NIST 1643, SPS WW1 and SPS SW2 (number of determinations).

Metal	NIST 1643c ($\mu\text{g.l}^{-1}$)		SPS WW1 ($\mu\text{g.l}^{-1}$)		SPS SW2 ($\mu\text{g.l}^{-1}$)	
	Certified	Measured	Certified	Measured	Certified	Measured
Cd	12.2 ± 1.0	12.0 ± 0.1 (n=20)	20.1 ± 0.1	19.6 ± 0.4 (n=9)	2.50 ± 0.01	2.53 ± 0.10 (n=9)
Cu	22.3 ± 2.8	21.6 ± 0.4 (n=23)	401 ± 2	403 ± 28 (n=16)	100 ± 1	80 ± 2 (n=11)
Pb	35.3 ± 0.9	34.4 ± 0.5 (n=23)	99.5 ± 0.5	100.1 ± 2.0 (n=9)	24.8 ± 0.1	24.0 ± 0.6 (n=9)
Zn	73.9 ± 0.9	70.0 ± 0.8 (n=32)	600 ± 10	617 ± 15 (n=32)	100 ± 1	95 ± 2 (n=20)

CONCLUSION

Urban runoff samples present a large spatial and temporal heterogeneity. It is therefore often difficult to discriminate such sample heterogeneity from the dispersion of micropollutant extraction and determination steps. Such difficulties may be solved when certified samples are available, with composition and contamination similar to actual samples. This is the case for dissolved and particulate metal present in urban samples. Digestion and metal determination procedures may be validated. Unfortunately this is not the case for metals in atmospheric deposits, either settled aerosols or rain samples: then several procedures need to be compared for their rate of extraction and repeatability. Furthermore the low level of particles within rain samples do not allow the direct determination of particulate metals: they need to be calculated from bulk and dissolved metal concentrations. The absence of urban samples certified in aliphatic hydrocarbons makes it difficult to validate the whole extraction, purification and determination procedure. It is therefore necessary to validate each step of this long procedure using either well homogenised and stabilised samples, such as SRM 1941a (marine sediment), or mixture of dissolved hydrocarbons. Addition of perdeuterated standards allows a precise determination of each detected hydrocarbon. Nevertheless, as GC sensitivity for hydrocarbon depends largely upon the length of the carbon chain, it is very important to add simultaneously at least 3 standards, covering the whole chain length range. Quality of hydrocarbon determination would greatly benefit from the availability of urban samples, both dissolved and particulate, certified for aliphatic hydrocarbons.

ACKNOWLEDGEMENTS

Authors acknowledge the support of PIREN-Seine (CNRS GDR 1067) and « Le Marais » experimental urban catchment programmes, as well as Sylvain Lecomte, François-Jérôme Bris and Cyrille Moret for contribution.

REFERENCES

Barrick R. C., Hedges J. I., and Peterson M. L. (1982) Hydrocarbon geochemistry of the Puget Sound region : I. Sedimentary acyclic hydrocarbons. *Geochemica et Cosmochimica Acta*, **44**, 1349-1362.

Baugh P. J. (1993) *Gas chromatography, a practical approach*. Oxford University Press, Oxford, 426 p.

Baumard, P. and Budzinski, H. (1997a). Internal Standard quantification method and Gas Chromatograph-Mass Spectrometer (GC-MS) : a reliable tool for HAP quantification in natural matrices. *Analisis*, **25**, 246-252.

Baumard, P. et Budzinski, H. (1997b) Analytical procedure for the analysis of HAP in biological tissues by Gas Chromatograph to Mass Spectrometer (GC-MS) : application to mussels. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, **359**, 502-509.

Chebbo G., Gromaire M. C., Garnaud S. and Gonzalez A. (1999) The experimental catchment "Le Marais" in Paris. In: *Proc. 8th international conference on urban storm drainage*, Sydney, Australia (this issue).

Evans K. M., Gill R. A. and Robotham P. W. J. (1990) The source, composition and flux of PHA in sediments of the river Derwent, Derbyshire, U.K. *Water, Air and Soil Pollution*, **51**, 1-12.

Garnaud S., Mouchel J-M., Chebbo G., Thévenot D. R. (in press) Heavy metals concentrations in dry and wet atmospheric deposits in Paris district: comparison with urban runoff. *The Science of the Total Environment*, 27 p.

Gromaire-Mertz M.-C., Garnaud S., Gonzalez A. and Chebbo G. (1998a) Characterisation of urban runoff pollution in Paris. In: *Proc. 3rd international conference on innovative technologies in urban storm drainage*, Lyon, France, vol. 1, 29-37.

Gromaire-Mertz M.-C., Chebbo G. and Saad M. (1998b) Origins and characteristics of urban wet weather pollution in combined sewer systems :

the experimental urban catchment “ Le Marais ” in Paris. *Water Science and Technology*. **37** (1), 35-43.

Hites R. A., Laflamme R. E. and Windsor JR. J. G. (1980) Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in marine/aquatic sediments : their ubiquity. *Chemistry Series*, **185**, 289-311.

Robbe D. (1984) Interprétation des teneurs en éléments métalliques associés aux sédiments, rapports des laboratoires. In: *Environnement et Génie Urbain, EG-1, Ministère des transports, de l'Urbanisme et du Logement – Laboratoire des Ponts et Chaussées*, 149 p.

Rogge W. F., Hildemann L. M., Mazurek, M. A., Cass G. R. and Simoneit B. R. T. (1997) Sources of fine organic aerosol. 7. Hot asphalt roofing tar pot fumes. *Environmental Science and Technology*, **31**(10), 2726-2730.

Wang Z. D., Fingas M., Landriault M., Sigouin L., Feng Y. and Mullin J. (1997) Using systematic and comparative analytical data to identify the source of an unknown oil on contaminated birds. *Journal of Chromatography A*, **775**, 251-265.

Annexe I.14 : Protocole de nettoyage du matériel de laboratoire pour l'analyse des métaux traces

Quels que soient les échantillons, le matériel utilisé pour le prélèvement, le stockage et le traitement des échantillons est soumis à un nettoyage rigoureux comprenant les quatre étapes suivantes :

- lavage avec un liquide de vaisselle classique et rinçage à l'eau osmosée (Millipore Milli-RO), puis à l'eau osmosée permutée (EOP) (Millipore Milli-Q 185 Plus),
- immersion durant 24 h dans une solution de détergent Merck "Extran" à 2 %, tensioactif à faible teneur en métaux (Merck, Extran MA 02 neutre réalisé avec de l'eau ultra-pure), puis rinçage à l'EOP,
- immersion durant 24 h dans une solution d'acide nitrique 68 % (Prolabo) diluée à 10 %, puis rinçage à l'EOP,
- séchage sous une hotte à flux laminaire, stockage en sachet plastique scellé pour éviter toute nouvelle contamination.

**Annexe I.15 : Protocole de spéciation géochimique des métaux
particulaires : comparaison entre les concentrations totales et les
sommés des concentrations des différentes fractions de la spéciation**

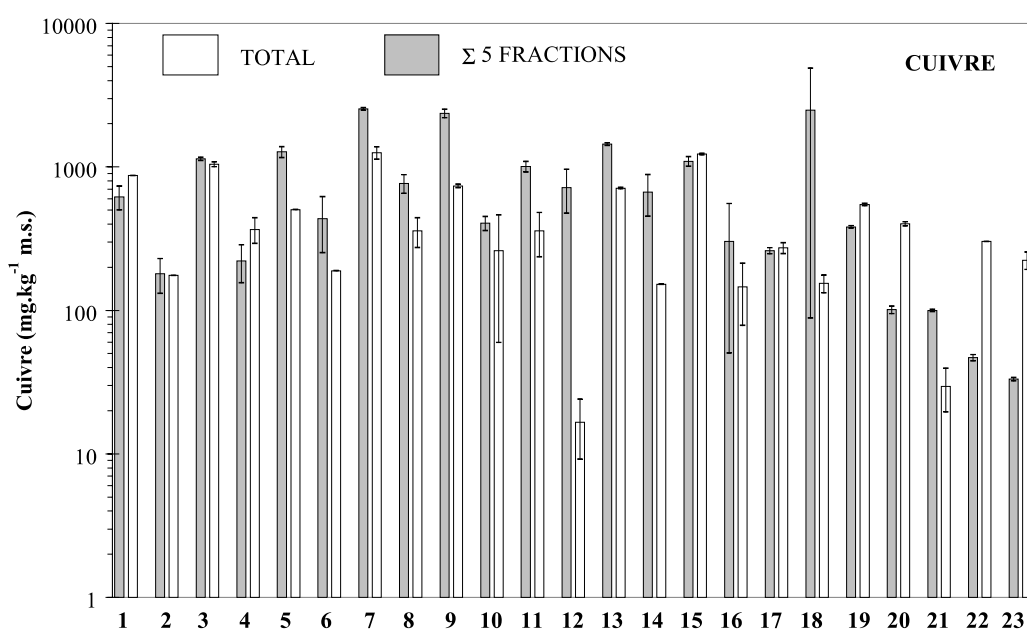
CADMIUM

Echantillon	Somme des 5 fractions				Digestion acide			
	Essai 1	Essai 2	Moyenne	Dispersion	Essai 1	Essai 2	Moyenne	Dispersion
1	2,3	3,6	3,0	0,9	1,1	–	1,1	–
2	0,3	0,3	0,3	0,0	0,3	–	0,3	–
3	6,7	6,3	6,5	0,3	3,9	3,9	3,9	0,0
4	1,6	1,4	1,5	0,1	1,2	2,9	2,1	1,2
5	5,2	9,0	7,1	2,7	1,8	–	1,8	–
6	2,0	3,0	2,5	0,7	0,9	–	0,9	–
7	9,5	10,6	10,1	0,8	4,8	6,8	5,8	1,4
8	6,7	4,3	5,5	1,7	1,7	2,2	1,9	0,4
9	11,8	11,0	11,4	0,6	2,6	2,8	2,7	0,1
10	4,9	6,3	5,6	1,0	0,6	1,3	0,9	0,6
11	7,1	7,1	7,1	0,0	1,4	3,6	2,5	1,5
12	4,0	7,6	5,8	2,5	1,3	1,1	1,2	0,2
13	11,4	12,8	12,1	1,0	5,1	5,2	5,1	0,0
14	5,2	7,5	6,3	1,6	2,6	1,7	2,2	0,6
15	5,3	5,0	5,1	0,1	5,9	5,5	5,7	0,3
16	1,3	37,3	19,3	25,5	2,6	2,0	2,3	0,5
17	10,4	2,5	6,5	5,6	3,2	4,0	3,6	0,5
18	0,3	0,2	0,2	0,1	1,0	0,5	0,8	0,4
19	2,8	3,3	3,0	0,4	4,2	4,2	4,2	0,0
20	0,5	0,5	0,5	0,0	5,4	7,2	6,3	1,2
21	1,0	0,9	0,9	0,1	1,5	1,7	1,6	0,1
22	1,7	1,6	1,7	0,1	14,2	–	14,2	–
23	0,3	0,2	0,2	0,0	2,1	3,0	2,5	0,6

L'identification des échantillons et la figure correspondant au Cadmium sont au paragraphe I.2.3.4 du Chapitre I.

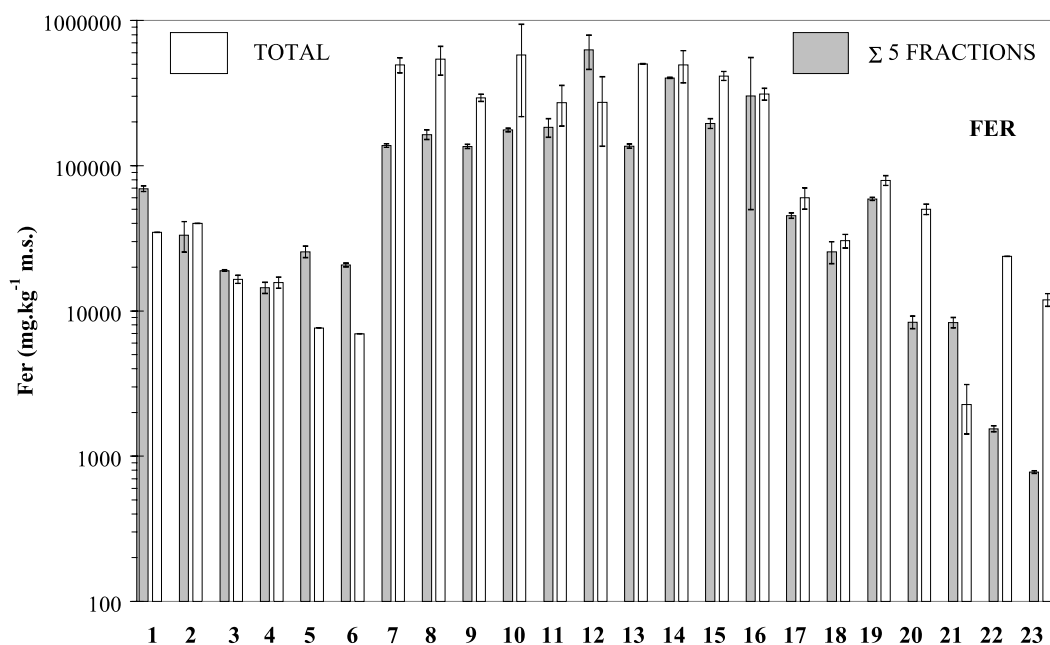
CUIVRE

Echantillon	Somme des 5 fractions				Digestion acide			
	Essai 1	Essai 2	Moyenne	Dispersion	Essai 1	Essai 2	Moyenne	Dispersion
1	501	736	618	166	872	–	872	–
2	230	131	181	70	175	–	175	–
3	1 107	1 169	1 138	44	1 003	1 084	1 043	57
4	287	156	221	92	441	293	367	105
5	1 162	1 383	1272	156	504	–	505	–
6	252	622	437	261	189	–	189	–
7	2 487	2 588	2 537	72	1 133	1378	1 256	173
8	654	883	769	162	442	274	358	118
9	2 521	2 202	2 362	225	716	759	738	30
10	452	360	406	65	60	462	261	285
11	1 094	924	1 009	120	236	481	359	173
12	476	962	719	344	24	9	17	11
13	1 468	1 412	1 440	40	703	720	712	12
14	454	885	670	305	153	152	152	0
15	1 012	1 180	1 096	119	1 213	1 246	1 229	24
16	50	555	303	357	79	213	146	95
17	248	273	261	18	249	296	272	34
18	88	4 873	2 481	3 383	17	133	155	31
19	389	375	382	10	558	537	547	15
20	95	107	101	9	388	415	401	19
21	102	98	100	3	40	20	30	14
22	45	49	47	3	302	–	302	–
23	32	34	33	1	193	255	224	44



FER

Echantillon	Somme des 5 fractions				Digestion acide			
	Essai 1	Essai 2	Moyenne	Dispersion	Essai 1	Essai 2	Moyenne	Dispersion
1	66 500	72 400	69 400	4 200	34 800	—	34 800	—
2	25 400	41 100	33 200	11 100	39 900	—	39 900	—
3	18 800	19 100	18 900	300	17 000	15 400	16 500	1 500
4	15 700	13 100	14 400	1 700	17 000	14 300	15 700	1 900
5	23 200	27 900	25 600	3 300	7 000	—	7 620	—
6	20 100	21 300	20 700	800	6 960	—	6 960	—
7	141 000	133 000	137 000	5 000	435 000	551 000	493 000	82 000
8	151 000	176 000	163 000	17 000	663 000	419 000	541 000	172 000
9	140 000	131 000	135 000	6 000	276 000	310 000	293 000	23 000
10	170 000	181 000	176 000	7 000	217 000	941 000	579 000	511 000
11	210 000	156 000	183 000	37 000	187 000	357 000	272 000	119 000
12	461 000	792 000	626 000	234 000	136 000	409 000	273 000	193 000
13	132 000	141 000	136 000	6 000	501 000	503 000	502 000	1 000
14	399 000	406 000	402 000	4 000	619 000	370 000	495 000	175 000
15	180 000	210 000	195 000	21 000	386 000	445 000	415 000	41 000
16	49 800	555 000	302 000	357 000	282 000	341 000	312 000	41 000
17	43 300	47 200	45 300	2 000	50 200	70 100	60 000	14 000
18	29 900	21 100	25 500	6 000	33 600	27 100	30 300	4 000
19	60 600	57 500	59 000	2 000	85 400	73 000	79 200	8 700
20	7 540	9 200	8 370	1 100	45 900	54 200	50 100	5 800
21	9 010	7 620	8 310	970	3 110	1 400	2 200	1 100
22	1 470	1 610	1 540	100	23 700	—	23 700	—
23	761	792	777	20	10 700	13 100	11 900	1 600



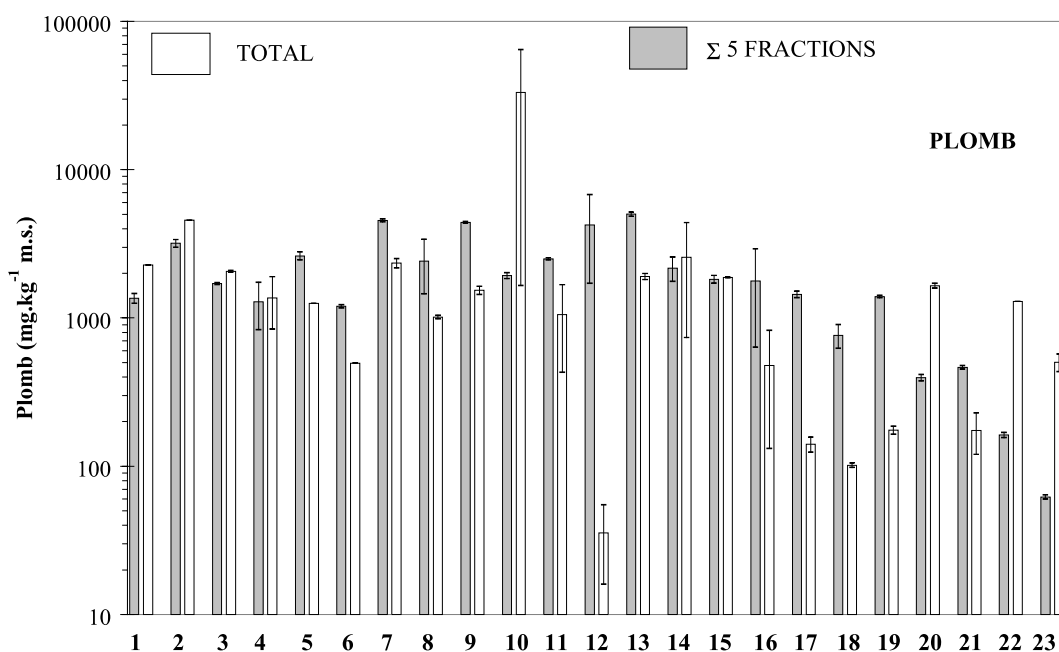
MANGANESE

Echantillon	Somme des 5 fractions				Digestion acide			
	Essai 1	Essai 2	Moyenne	Dispersion	Essai 1	Essai 2	Moyenne	Dispersion
1	129	125	127	2	140	–	140	–
2	370	311	340	41	305	–	305	–
3	170	171	170	1	201	196	198	3
4	187	149	168	26	152	151	151	1
5	220	252	236	22	84	–	84	–
6	173	179	176	4	79	–	79	–
7	455	451	453	2	199	227	213	19
8	427	375	401	36	115	166	140	36
9	372	382	377	7	99	109	104	7
10	448	599	523	106	97	301	199	144
11	296	287	291	6	52	132	92	56
12	1 110	967	1 041	104	243	90	166	107
13	434	436	435	1	187	152	169	24
14	799	739	769	42	472	404	438	47
15	163	190	176	19	173	206	189	23
16	210	343	276	94	208	191	199	11
17	354	365	359	7	387	511	449	88
18	146	116	131	21	182	154	168	19
19	326	322	324	2	536	487	511	34
20	107	162	134	38	884	896	890	8
21	58	53	55	3	55	25	40	21
22	20	18	19	1	242	–	242	–
23	15	16	15	1	170	271	220	71

L'identification des échantillons et la figure correspondant au Manganèse sont au paragraphe I.2.3.4 du Chapitre I.

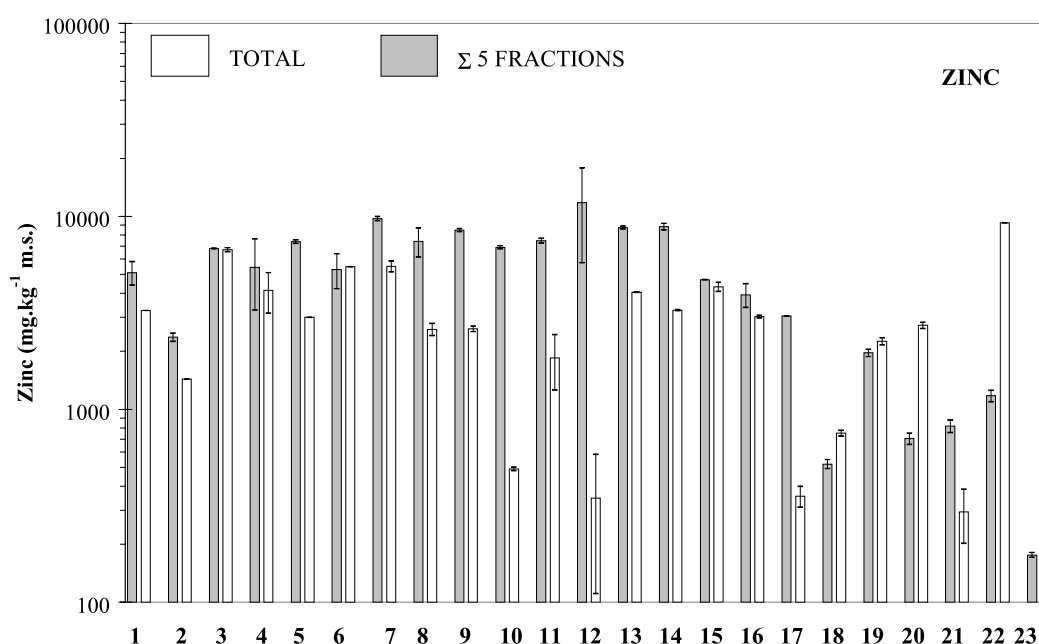
PLOMB

Echantillon	Somme des 5 fractions				Digestion acide			
	Essai 1	Essai 2	Moyenne	Dispersion	Essai 1	Essai 2	Moyenne	Dispersion
1	1 250	1 460	1 350	140	2 260	—	2 260	—
2	3 370	2 990	3 180	270	4 560	—	4 560	—
3	1 670	1 730	1 700	30	2 080	2 030	2 050	40
4	1 740	834	1 280	640	839	1 890	1 360	750
5	2 460	2 790	2 620	230	1 250	—	1 250	—
6	1 160	1 220	1 190	40	496	—	496	—
7	4 440	4 650	4 540	140	2 170	2 500	2 330	230
8	14 500	3 390	2 42	1 370	986	1 040	1 010	40
9	4 360	4 470	4 410	70	1 430	1 630	1 530	140
10	1 840	2 010	1 930	120	64 500	1 650	33 100	44 400
11	2 540	2 460	2 500	50	430	1 670	1 050	880
12	6 780	1 710	4 250	3 580	55	16	36	28
13	5 160	4 850	5 010	220	1 990	1 810	1 900	120
14	1 760	2 570	2 160	570	730	4 390	2 560	2 580
15	1 710	1 930	1 820	150	1 860	1 880	1 870	10
16	634	2 920	1 780	1 600	132	824	478	489
17	1 370	1 510	1 440	100	125	157	141	23
18	903	624	764	190	98	105	102	5
19	1 360	1 423	1 390	30	186	164	175	16
20	376	416	396	20	1 580	1 710	1 640	80
21	477	451	464	10	228	120	174	77
22	169	156	163	10	1 290	—	1 290	—
23	60	64	62	3	434	572	503	98



ZINC

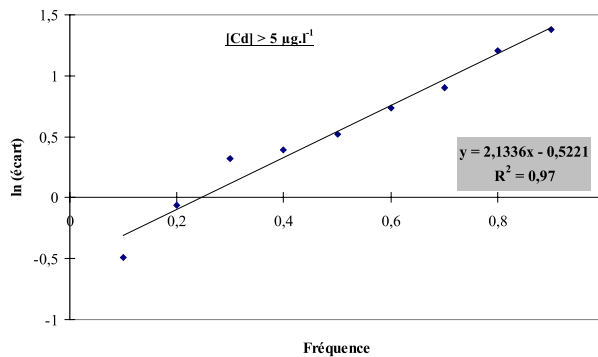
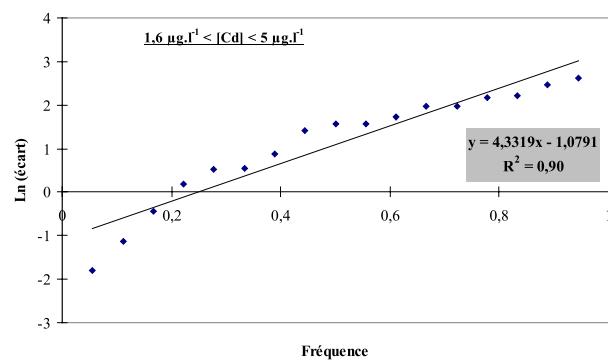
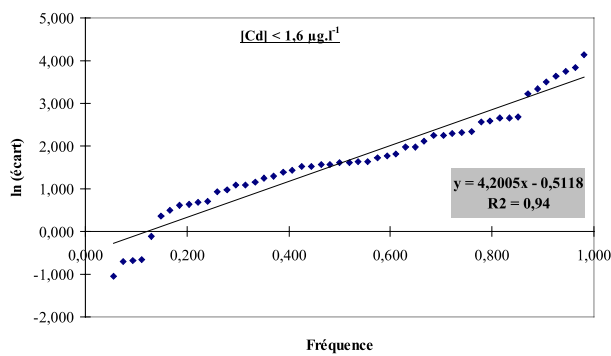
Echantillon	Somme des 5 fractions				Digestion acide			
	Essai 1	Essai 2	Moyenne	Dispersion	Essai 1	Essai 2	Moyenne	Dispersion
1	4 390	5 820	5 110	1 010	3 250	—	3 250	—
2	2 470	2 240	2 360	160	1 430	—	1 430	—
3	6 790	6 830	6 810	20	6 550	6 880	6 720	230
4	3 270	7 630	5 450	3 080	3 150	5 110	4 130	1 380
5	7 240	7 550	7 390	210	3 000	—	3 000	—
6	4 220	6 390	5 300	1 530	5 480	—	5 480	—
7	9 970	9 500	9 730	320	5 150	5 860	5 500	500
8	8 700	6 160	7 430	1 790	2 400	2 790	2 600	270
9	8 630	8 330	8 480	210	2 700	2 520	2 610	120
10	6 780	7 040	6 910	180	481	501	491	14
11	7 260	7 710	7 490	310	1 260	2 440	1 850	830
12	5 740	17 800	11 700	8 520	584	111	348	334
13	8 900	8 590	8 740	210	4 030	4 050	4 040	20
14	8 510	9 190	8 850	470	3 280	3 240	3 260	30
15	4 690	4 700	4 700	10	4 080	4 550	4 320	330
16	3 370	4 470	3 920	770	3 070	2 970	3 020	70
17	3 050	3 040	3 040	0	311	399	355	62
18	549	493	521	40	778	727	753	36
19	1 870	2 040	1 960	110	2 340	2 160	2 250	130
20	657	752	705	67	2 620	2 820	2 720	150
21	880	758	819	86	386	202	294	130
22	1 250	1 090	1 170	110	9 250	—	9 250	—
23	171	181	176	7	1 300	1 690	1 490	270



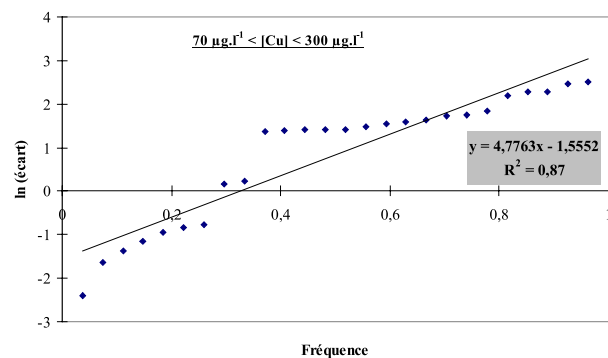
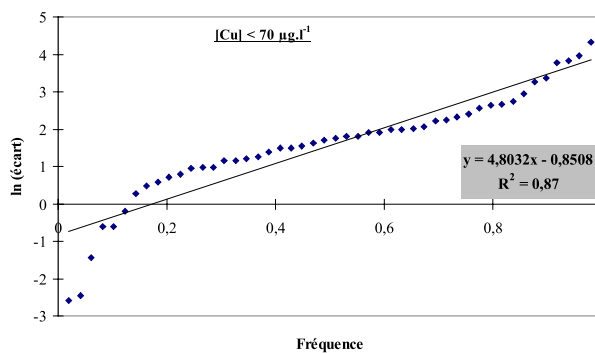
Annexe I.16 : Détermination des incertitudes : incertitudes concernant l'analyse des métaux totaux dans les échantillons du BVUE

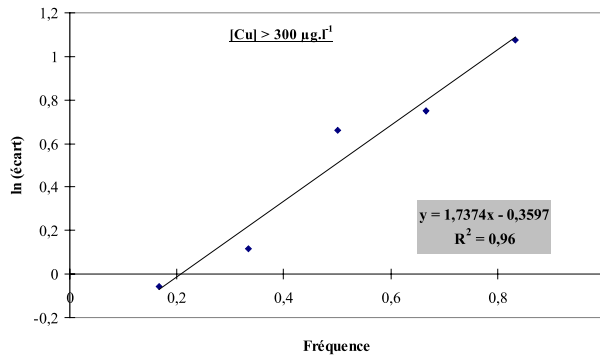
Les graphiques suivants représentent la distribution des logarithmes des dispersions entre deux duplicats en fonction de la Fréquence. Le nombre d'échantillons (échantillons prélevés sur le BVUE) considéré est de 80 en totalité, fractionné en deux ou trois classes en fonction de l'élément métallique.

✓ CADMIUM

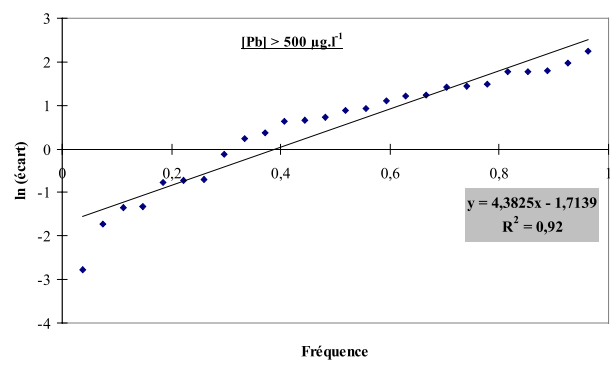
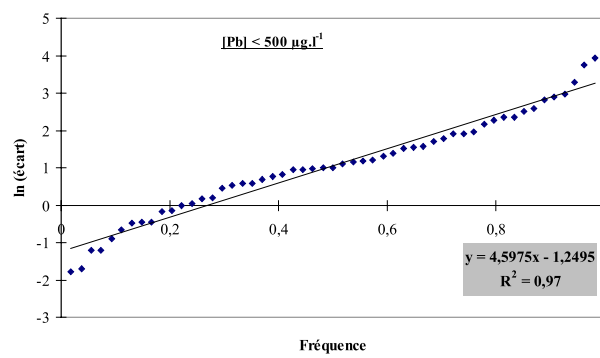


✓ CUIVRE

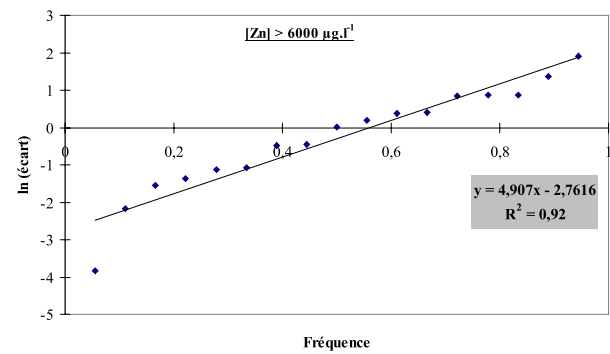
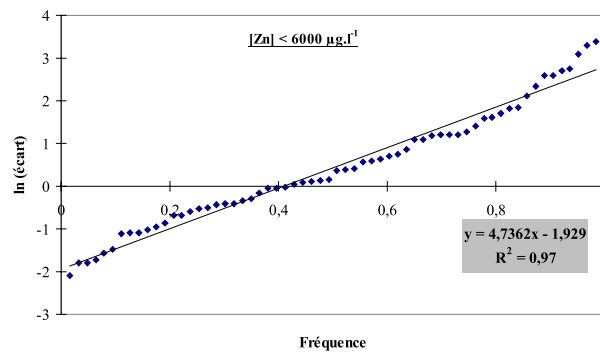




✓ **PLOMB**



✓ **ZINC**

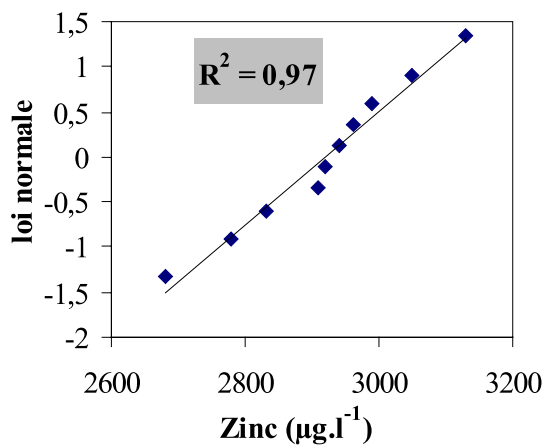
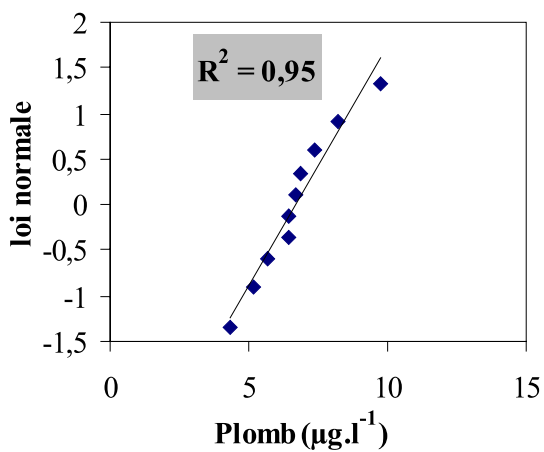
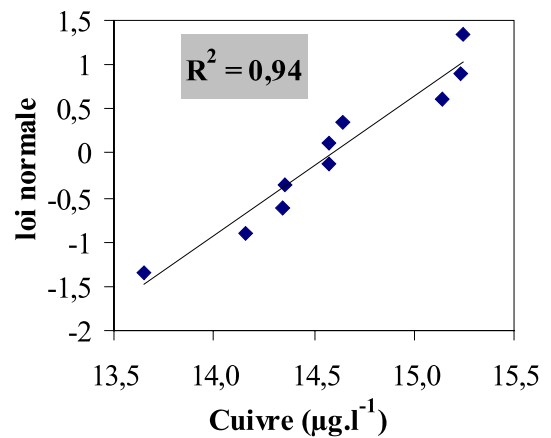
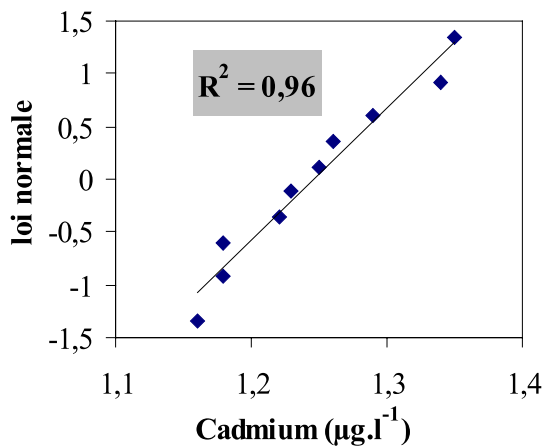


Annexe I.17 : Détermination des incertitudes : incertitudes concernant l'analyse des métaux dissous dans les échantillons du BVUE

Test de répétabilité de la mesure des métaux dissous (n = 10)

Essai	Cd ($\mu\text{g.l}^{-1}$)	Cu ($\mu\text{g.l}^{-1}$)	Pb ($\mu\text{g.l}^{-1}$)	Zn ($\mu\text{g.l}^{-1}$)
1	1,16	13,65	4,34	2680
2	1,18	14,16	5,20	2780
3	1,18	14,34	5,68	2830
4	1,22	14,35	6,43	2910
5	1,23	14,57	6,45	2920
6	1,25	14,58	6,73	2940
7	1,26	14,65	6,83	2960
8	1,29	15,14	7,34	2990
9	1,34	15,23	8,25	3050
10	1,35	15,24	9,78	3130
Moyenne	1,25	14,59	6,70	2919
Ecart-type	0,06	0,48	1,46	124
E95 (%)	11	7	49	10

Représentation graphique des distributions des concentrations dissoutes mesurées





TRANSFERT ET EVOLUTION GEOCHIMIQUE DE LA POLLUTION METALLIQUE EN BASSIN VERSANT URBAIN



Plan du mémoire



Introduction



Chapitre I: Contexte expérimental et validation des méthodes analytiques



Chapitre II: Retombées atmosphériques de métaux traces et d'ions majeurs en région parisienne



Chapitre III: Dépôts de rue



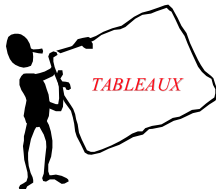
Chapitre IV: Eaux de ruissellement urbaines et eaux transitant à l'exutoire d'un réseau d'assainissement unitaire



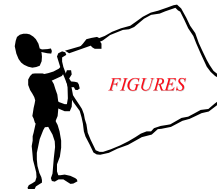
Chapitre V: Origines de la pollution métallique en milieu urbain et transfert des métaux traces en réseau d'assainissement unitaire



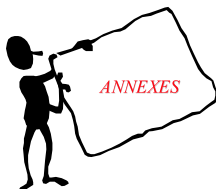
Conclusion générale et perspectives



Liste des Tableaux



Liste des Figures



Liste des Annexes



Publications

ANNEXES DU CHAPITRE II

Retombées atmosphériques de métaux traces et d'ions
majeurs en milieu urbain

Annexe II.1 : Comparaison des flux métalliques totaux de Cd, de Cu, de Pb et de Zn mesurés à l'aide du pluviomètre et de l'ARS 1 000 à Paris en 1996 (valeurs en $\mu\text{g.j}^{-1}.\text{m}^{-2}$)

Cadmium

Période	Date ARS 1 000	ARS 1000	Date Pluviomètre	Pluviomètre
1	16/09 au 08/07	0,49	21/06 au 08/07	0,25
2	08/07 au 19/08	0,10	08/07 au 21/08	0,22
3	19/08 au 04/09	0,26	21/08 au 05/09	0,29
4	04/09 au 25/09	0,26	05/09 au 30/09	0,30
5	25/09 au 29/10	0,50	30/09 au 24/10	0,43
6	29/10 au 19/11	0,43	24/10 au 21/11	0,41
7	19/11 au 09/12	0,75	21/11 au 12/12	0,45

Cuivre

Période	Date ARS 1 000	ARS 1000	Date Pluviomètre	Pluviomètre
1	16/09 au 08/07	32,5	21/06 au 08/07	27,9
2	08/07 au 19/08	6,9	08/07 au 21/08	27,6
3	19/08 au 04/09	28,9	21/08 au 05/09	33,4
4	04/09 au 25/09	21,6	05/09 au 30/09	18,9
5	25/09 au 29/10	19,6	30/09 au 24/10	39,0
6	29/10 au 19/11	17,2	24/10 au 21/11	47,2
7	19/11 au 09/12	21,5	21/11 au 12/12	108,2

Plomb

Période	Date ARS 1 000	ARS 1000	Date Pluviomètre	Pluviomètre
1	16/09 au 08/07	150,2	21/06 au 08/07	38,7
2	08/07 au 19/08	29,7	08/07 au 21/08	57,4
3	19/08 au 04/09	54,8	21/08 au 05/09	128,6
4	04/09 au 25/09	22,9	05/09 au 30/09	29,1
5	25/09 au 29/10	97,5	30/09 au 24/10	109,2
6	29/10 au 19/11	69,7	24/10 au 21/11	125,0
7	19/11 au 09/12	98,5	21/11 au 12/12	262,9

Zinc

Période	Date ARS 1 000	ARS 1000	Date Pluviomètre	Pluviomètre
1	16/09 au 08/07	202,5	21/06 au 08/07	515,5
2	08/07 au 19/08	28,2	08/07 au 21/08	323,0
3	19/08 au 04/09	88,4	21/08 au 05/09	594,7
4	04/09 au 25/09	29,4	05/09 au 30/09	251,5
5	25/09 au 29/10	140,1	30/09 au 24/10	700,6
6	29/10 au 19/11	148,3	24/10 au 21/11	932,1
7	19/11 au 09/12	187,6	21/11 au 12/12	1 357,3

Annexe II.2 : Concentrations métalliques totales mesurées dans les eaux de pluie prélevées à Créteil, à Chatou, à Paris et à Fontainebleau entre 1994 et 1997 (valeurs en $\mu\text{g.l}^{-1}$) : somme des contributions dissoutes et particulaires

Créteil (n = 6) ; Echantillonneur ARS 1 000

Période	H (mm)	Cadmium	Cuivre	Plomb	Zinc
<i>Du 10/11/94 au 19/11/94</i>	30,2	0,60	15,4	22,6	69,1
<i>Du 23/11/94 au 02/12/94</i>	7,3	0,10	5,1	3,7	10,8
<i>Du 04/12/94 au 11/12/94</i>	21,8	0,16	3,9	4,8	26,6
<i>Du 14/12/94 au 23/12/94</i>	11,8	0,27	10,1	13,1	15,4
<i>Du 26/12/94 au 04/01/95</i>	22,3	0,23	5,2	12,7	36,3
<i>Du 10/01/95 au 17/01/95</i>	15,3	0,21	3,4	6,2	20,7
<i>Moyenne</i>	18,1	0,26	7,2	10,5	29,8
<i>Ecart-type</i>	8,3	0,18	4,7	7,1	21,2
<i>Minimum</i>	7,3	0,10	3,4	3,7	10,8
<i>Maximum</i>	30,2	0,60	15,4	22,6	69,1
<i>Médiane</i>	18,6	0,22	5,2	9,5	23,7
<i>Premier décile</i>	9,6	0,13	3,7	4,3	13,1
<i>Dernier décile</i>	26,3	0,44	12,8	17,9	52,7

Chatou (n = 8) ; Echantillonneur ARS 1 000

Période	H (mm)	Cadmium	Cuivre	Plomb	Zinc
<i>Du 14/02/95 au 21/02/95</i>	22,0	0,11	2,0	3,5	69,6
<i>Du 24/02/95 au 03/03/95</i>	19,7	0,07	1,2	1,6	52,3
<i>Du 07/03/95 au 14/03/95</i>	12,0	0,05	1,2	2,4	8,9
<i>Du 17/03/95 au 28/03/95</i>	28,0	0,19	3,6	81,2	85,8
<i>Du 22/05/95 au 07/06/95</i>	21,8	0,05	9,4	4,3	14,6
<i>Du 26/06/95 au 05/07/95</i>	27,9	0,10	2,0	4,5	9,8
<i>Du 05/07/95 au 17/07/95</i>	14,2	0,06	2,2	4,7	20,2
<i>Du 17/07/95 au 25/07/95</i>	16,1	0,10	2,0	5,7	11,6
<i>Moyenne</i>	20,2	0,09	3,0	13,5	34,1
<i>Ecart-type</i>	5,9	0,05	2,7	27,4	30,6
<i>Minimum</i>	12,0	0,05	1,2	1,6	8,9
<i>Maximum</i>	28,0	0,19	9,4	81,2	85,8
<i>Médiane</i>	20,8	0,09	2,0	4,4	17,4
<i>Premier décile</i>	13,5	0,05	1,2	2,2	9,5
<i>Dernier décile</i>	27,9	0,13	5,3	28,4	74,5

Paris (n = 29) ; Echantillonneur ARS 1 000

Période	H (mm)	MES (mg.l ⁻¹)	Cadmium	Cuivre	Plomb	Zinc
<i>Du 21/05/96 au 29/05/96</i>	11,2	1,5	nd	3,3	5,4	11,2
<i>Du 06/06/96 au 12/06/96</i>	4,1	nd	0,04	3,3	11,1	13,1
<i>Du 19/06/96 au 26/06/96</i>	3,3	nd	0,24	14,5	32,1	90,6
<i>Du 26/06/96 au 03/07/96</i>	0,9	nd	0,07	6,4	23,0	65,5
<i>Du 03/07/96 au 08/07/96</i>	27,1	nd	0,01	2,6	4,3	10,4
<i>Du 31/07/96 au 19/08/96</i>	42,1	1,6	0,01	0,6	3,2	4,2
<i>Du 19/08/96 au 29/08/96</i>	20,5	0,2	0,02	4,3	3,9	3,7
<i>Du 29/08/96 au 04/09/96</i>	2,0	0,2	0,23	13,6	33,6	80,4
<i>Du 18/09/96 au 25/09/96</i>	27,2	0,1	0,11	6,7	4,9	5,0
<i>Du 25/09/96 au 07/10/96</i>	15,2	0,4	0,05	4,0	6,4	14,0
<i>Du 07/10/96 au 16/10/96</i>	2,6	nd	0,16	13,9	25,3	102,2
<i>Du 16/10/96 au 29/10/96</i>	8,0	1,5	0,19	10,7	22,6	54,7
<i>Du 29/10/96 au 06/11/96</i>	9,9	0,1	0,04	3,3	12,7	23,5
<i>Du 06/11/96 au 19/11/96</i>	20,9	0,1	0,07	1,4	6,6	24,1
<i>Du 19/11/96 au 28/11/96</i>	27,5	0,3	0,12	2,1	9,7	26,5
<i>Du 28/11/96 au 09/12/96</i>	15,0	0,2	0,10	4,8	9,3	22,3
<i>Du 09/12/96 au 19/12/96</i>	7,6	0,7	0,12	10,0	12,9	26,9
<i>Du 19/12/96 au 09/01/97</i>	5,8	0,1	0,24	2,8	20,9	24,0
<i>Du 09/01/97 au 23/01/97</i>	1,1	nd	0,22	14,9	26,5	194,5
<i>Du 23/01/97 au 17/02/97</i>	23,7	nd	0,08	4,4	11,7	19,7
<i>Du 17/02/97 au 27/02/97</i>	27,1	0,2	0,11	0,2	2,6	5,0
<i>Du 27/02/97 au 18/03/97</i>	3,4	0,3	0,19	3,6	12,1	32,9
<i>Du 14/05/97 au 28/05/97</i>	38,5	0,8	0,10	3,0	9,3	6,9
<i>Du 28/05/97 au 09/06/97</i>	19,2	4,6	0,28	11,0	24,5	28,4
<i>Du 09/06/97 au 01/07/97</i>	90,3	1,2	0,10	1,2	6,3	10,6
<i>Du 01/07/97 au 25/07/97</i>	24,7	1,3	0,09	6,1	15,8	17,9
<i>Du 25/07/97 au 21/08/97</i>	29,1	1,8	0,09	2,0	6,0	8,4
<i>Du 21/08/97 au 17/09/97</i>	23,8	1,3	0,07	2,9	7,7	12,6
<i>Du 17/09/97 au 22/10/97</i>	58,2	1,2	0,11	0,8	3,5	6,9
<i>Moyenne</i>	20,3	0,9	0,12	5,5	12,9	32,6
<i>Ecart-type</i>	19,3	1,0	0,07	4,5	9,2	40,8
<i>Minimum</i>	0,9	0,1	0,01	0,2	2,6	3,7
<i>Maximum</i>	90,3	4,6	0,28	14,9	33,6	194,5
<i>Médiane</i>	19,2	0,6	0,10	3,6	9,7	19,7
<i>Premier décile</i>	2,5	0,1	0,03	1,1	3,8	5,0
<i>Dernier décile</i>	39,2	1,6	0,23	13,7	25,5	82,4

Fontainebleau (n = 35) ; Echantillonneur APS

Période	H (mm)	Cadmium	Cuivre	Plomb	Zinc
Du 18/09/96 au 25/09/96	30,0	0,06	2,5	3,6	nd
Du 25/09/96 au 02/10/96	27,0	0,57	1,5	3,2	27,0
Du 02/10/96 au 09/10/96	8,0	0,55	5,9	12,3	35,0
Du 09/10/96 au 16/10/96	11,0	1,51	2,1	5,7	43,0
Du 16/10/96 au 23/10/96	12,0	2,10	2,2	1,9	69,0
Du 23/10/96 au 30/10/96	4,5	1,12	14,0	5,8	45,0
Du 30/10/96 au 06/11/96	7,5	1,88	2,7	2,4	26,0
Du 06/11/96 au 13/11/96	41,0	1,31	5,5	2,6	nd
Du 13/11/96 au 22/11/96	12,0	3,39	1,6	3,8	60,0
Du 22/11/96 au 27/11/96	16,0	2,65	2,8	5,2	nd
Du 27/11/96 au 04/12/96	43,0	2,18	1,6	2,5	nd
Du 04/12/96 au 11/12/96	10,0	0,99	3,4	6,4	18,0
Du 11/12/96 au 19/12/96	15,0	1,82	1,8	4,7	77,0
Du 19/12/96 au 26/12/96	12,0	1,06	1,5	4,9	13,0
Du 29/01/97 au 05/02/97	7,5	3,74	2,8	1,2	3,0
Du 05/02/97 au 12/02/97	7,5	27,47	1,6	1,9	4,3
Du 12/02/97 au 19/02/97	24,0	3,46	2,3	1,8	2,4
Du 19/02/97 au 26/02/97	95,0	1,10	1,3	1,1	1,7
Du 26/02/97 au 05/03/97	7,5	0,96	3,7	7,1	12,2
Du 23/04/97 au 30/04/97	27,5	0,18	1,5	0,8	3,0
Du 30/04/97 au 07/05/97	42,0	0,13	1,0	0,7	1,4
Du 07/05/97 au 14/05/97	40,0	0,75	1,2	1,0	1,9
Du 14/05/97 au 21/05/97	9,0	0,82	2,1	2,0	3,2
Du 11/06/97 au 18/06/97	91,5	0,03	1,7	2,2	4,9
Du 18/06/97 au 25/06/97	19,0	0,36	0,6	5,2	4,4
Du 25/06/97 au 02/07/97	44,0	0,34	0,8	1,0	3,3
Du 02/07/97 au 09/07/97	18,0	0,05	0,9	1,0	3,7
Du 30/07/97 au 06/08/97	nd	0,05	1,4	1,2	4,6
Du 27/08/97 au 03/09/97	38,0	nd	1,2	0,2	1,8
Du 01/10/97 au 08/10/97	nd	0,04	0,5	1,2	3,1
Du 08/10/97 au 15/10/97	34,0	0,03	0,9	0,8	2,4
Du 15/10/97 au 22/10/97	8,5	0,18	1,7	2,7	7,2
Du 29/10/97 au 05/11/97	7,0	0,30	1,5	2,6	4,7
Du 05/11/97 au 12/11/97	46,0	nd	1,1	0,7	2,7
Du 12/11/97 au 19/11/97	22,0	nd	0,8	0,8	2,6
Du 19/11/97 au 26/11/97	11,0	nd	1,3	1,2	3,1
Du 26/11/97 au 05/12/97	36,0	nd	1,0	0,9	3,7
<i>Moyenne</i>	25,3	1,91	2,2	2,8	15,1
<i>Ecart-type</i>	21,6	4,79	2,3	2,5	21,1
<i>Minimum</i>	4,5	0,03	0,5	0,2	1,4
<i>Maximum</i>	95,0	27,47	14,0	12,3	77,0
<i>Médiane</i>	17,0	0,96	1,6	2,0	4,3
<i>Premier décile</i>	7,5	0,05	0,9	0,8	2,0
<i>Dernier décile</i>	43,6	3,32	3,5	5,7	44,6

Annexe II.3 : Pourcentage de Cd, de Cu, de Pb et de Zn sous forme dissoute ; concentrations de matières en suspension (mg.l^{-1}) et valeurs de pH dans les eaux de pluie à Paris collectées à l'aide de l'ARS 1 000
(n = 28)

Période	pH	MES (mg.l^{-1})	Cadmium	Cuivre	Plomb	Zinc
Du 21/05/96 au 29/05/96	5,4	1,5	nd	66	54	86
Du 06/06/96 au 12/06/96	4,3	nd	75	88	50	82
Du 19/06/96 au 26/06/96	5,3	nd	100	69	54	95
Du 26/06/96 au 03/07/96	7,3	nd	57	53	50	79
Du 03/07/96 au 08/07/96	5,0	nd	100	75	40	94
Du 31/07/96 au 19/08/96	5,5	1,6	100	71	54	93
Du 19/08/96 au 29/08/96	5,5	0,2	100	42	65	91
Du 29/08/96 au 04/09/96	3,7	0,2	100	93	72	88
Du 18/09/96 au 25/09/96	4,5	0,1	100	90	57	97
Du 25/09/96 au 07/10/96	4,5	0,4	100	38	73	90
Du 07/10/96 au 16/10/96	4,0	nd	90	69	62	94
Du 16/10/96 au 29/10/96	4,5	1,5	92	68	58	93
Du 29/10/96 au 06/11/96	4,2	0,1	75	49	66	98
Du 06/11/96 au 19/11/96	4,3	0,1	100	55	72	96
Du 19/11/96 au 28/11/96	4,6	0,3	100	56	73	99
Du 28/11/96 au 09/12/96	3,9	0,2	90	82	75	83
Du 09/12/96 au 19/12/96	3,9	0,7	92	65	65	82
Du 19/12/96 au 09/01/97	3,9	0,1	96	57	71	88
Du 23/01/97 au 17/02/97	4,0	nd	75	79	49	79
Du 17/02/97 au 27/02/97	4,5	0,2	100	76	45	95
Du 27/02/97 au 18/03/97	5,2	0,3	95	67	47	84
Du 14/05/97 au 28/05/97	4,1	0,8	100	84	77	94
Du 28/05/97 au 09/06/97	4,0	4,6	96	86	72	92
Du 09/06/97 au 01/07/97	4,3	1,2	84	88	63	96
Du 01/07/97 au 25/07/97	4,7	1,3	89	54	61	58
Du 25/07/97 au 21/08/97	5,1	1,8	71	77	64	87
Du 21/08/97 au 17/09/97	6,0	1,3	92	73	51	84
Du 17/09/97 au 22/10/97	4,8	1,2	76	94	67	95
Moyenne	4,7	0,9	91	70	61	89
Ecart-type	0,8	1,0	12	15	10	8
Minimum	3,7	0,1	57	38	40	58
Maximum	7,3	4,6	100	94	77	99
Médiane	4,5	0,6	95	70	63	92
Premier décile	3,9	0,1	75	52	48	81
Dernier décile	5,5	1,6	100	89	73	96

**Annexe II.4 : Teneurs en Cadmium, en Cuivre, en Plomb et en Zinc
dans les retombées sèches et humides à Paris (valeurs en mg.kg m.s.⁻¹)
collectées à l'aide de l'ARS 1 000**

Cas des retombées atmosphériques sèches (n = 35)

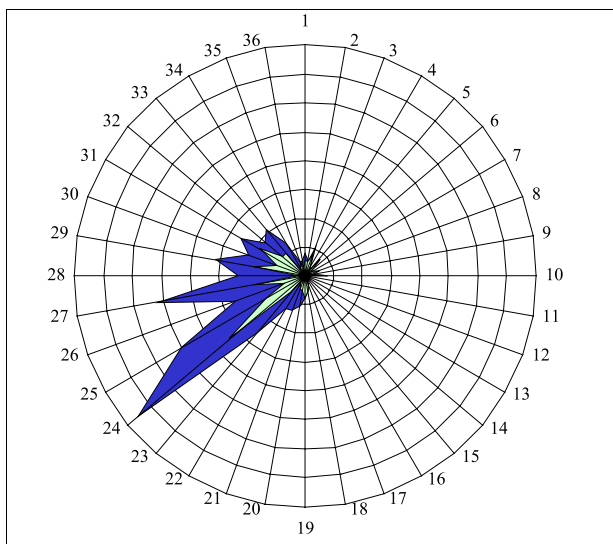
Période	MES (mg)	Cadmium	Cuivre	Plomb	Zinc
Du 29/05/96 au 06/06/96	10,8	7	1 135	6 624	5 519
Du 06/06/96 au 12/06/96	10,4	27	1 001	3 302	4 501
Du 12/06/96 au 19/06/96	14,3	16	1 877	6 323	5 127
Du 19/06/96 au 26/06/96	9,2	22	1 497	6 560	5 915
Du 26/06/96 au 03/07/96	6,3	46	1 841	11 111	19 920
Du 03/07/96 au 08/07/96	3,6	15	2 115	12 345	9 773
Du 08/07/96 au 17/07/96	11,4	16	1 488	4 061	13 317
Du 17/07/96 au 24/07/96	6,8	39	1 494	4 852	29 791
Du 24/07/96 au 31/07/96	5,8	30	1 838	5 125	17 660
Du 31/07/96 au 19/08/96	19,1	13	924	2 646	3 517
Du 19/08/96 au 29/08/96	8,8	14	1 158	2 755	4 835
Du 29/08/96 au 04/09/96	6,8	14	1 857	3 511	5 183
Du 04/09/96 au 18/09/96	25,4	12	992	2 044	4 310
Du 18/09/96 au 25/09/96	5,4	30	3 337	4 308	5 923
Du 25/09/96 au 07/10/96	57,9	11	292	2 220	2 662
Du 07/10/96 au 16/10/96	7,3	26	1 626	5 490	10 060
Du 16/10/96 au 29/10/96	6,9	37	1 825	6 927	8 884
Du 29/10/96 au 06/11/96	2,5	56	3 096	13 251	18 779
Du 06/11/96 au 19/11/96	5,1	69	2 481	9 644	22 922
Du 19/11/96 au 28/11/96	1,4	138	5 339	25 195	41 574
Du 28/11/96 au 09/12/96	3,0	121	2 855	17 157	29 297
Du 09/12/96 au 19/12/96	9,9	49	1 977	21 293	17 878
Du 09/01/97 au 23/01/97	20,5	66	1 001	4 090	9 878
Du 23/01/97 au 17/02/97	61,1	16	541	2 819	2 915
Du 17/02/97 au 27/02/97	9,9	34	1 088	6 988	6 630
Du 27/02/97 au 18/03/97	17,4	35	1 700	4 046	4 973
Du 18/03/97 au 10/04/97	59,3	15	596	2 833	4 345
Du 10/04/97 au 23/04/97	30,1	8	1 398	1 873	1 343
Du 14/05/97 au 28/05/97	14,1	19	1 105	2 413	3 515
Du 28/05/97 au 09/06/97	12,4	22	1 165	2 697	4 523
Du 09/06/97 au 01/07/97	13,8	33	2 711	4 375	4 324
Du 01/07/97 au 25/07/97	24,3	22	1 142	2 462	3 816
Du 25/07/97 au 21/08/97	47,0	15	576	1 073	1 923
Du 21/08/97 au 17/09/97	31,6	13	875	1 719	2 458
Du 17/09/97 au 22/10/97	45,3	13	990	1 713	2 869
<i>Moyenne</i>	17,9	32	1 627	6 167	9 739
<i>Ecart-type</i>	16,9	29	974	5 635	9 438
<i>Minimum</i>	1,4	7	292	1 073	1 343
<i>Maximum</i>	61,1	138	5 339	25 195	41 574
<i>Médiane</i>	10,8	22	1 488	4 090	5 183
<i>Premier décile</i>	4,2	12	708	1 941	2 745
<i>Dernier décile</i>	46,3	62	2 797	12 889	21 721

Cas des retombées atmosphériques humides (n = 17)

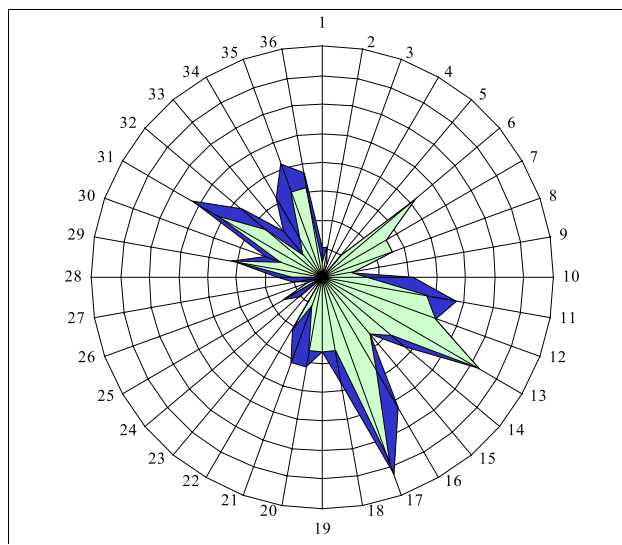
Période	Cadmium	Cuivre	Plomb	Zinc
Du 21/05/96 au 29/05/96	1 049	750	1 631	1 049
Du 03/07/96 au 08/07/96	401	411	1 642	401
Du 31/07/96 au 19/08/96	1 486	855	7 281	1 486
Du 19/08/96 au 29/08/96	1 579	12 256	6 692	1 579
Du 18/09/96 au 25/09/96	1 310	6 943	20 972	1 310
Du 25/09/96 au 07/10/96	nd	6 125	4 373	3 535
Du 16/10/96 au 29/10/96	10	2 281	6 236	2 560
Du 29/10/96 au 06/11/96	100	16 805	42 778	5 000
Du 06/11/96 au 19/11/96	nd	6 360	18 452	10 617
Du 19/11/96 au 28/11/96	nd	2 952	8 379	773
Du 28/11/96 au 09/12/96	50	4 433	11 618	19 491
Du 09/12/96 au 19/12/96	14	4 994	6 432	6 742
Du 19/12/97 au 09/01/97	100	12 050	60 887	30 000
Du 23/01/97 au 17/02/97	83	3 948	24 854	16 997
Du 17/02/97 au 27/02/97	nd	167	4 750	900
Du 14/05/97 au 28/05/97	nd	608	2 637	525
Du 28/05/97 au 09/06/97	2	333	1 468	475
Du 09/06/97 au 01/07/97	12	113	1 908	311
Du 01/07/97 au 25/07/97	7	2 070	4 571	5 674
Du 25/07/97 au 21/08/97	14	252	1 222	589
Du 21/08/97 au 17/09/97	4	631	3 045	1 656
Du 17/09/97 au 22/10/97	21	38	973	292
<i>Moyenne</i>	367	3 881	11 036	5 089
<i>Ecart-type</i>	582	4 647	15 010	7 704
<i>Minimum</i>	2	38	973	292
<i>Maximum</i>	1 579	16 805	60 887	30 000
<i>Médiane</i>	50	2 176	5 493	1 533
<i>Premier décile</i>	6	176	1 484	408
<i>Dernier décile</i>	1 380	11 539	24 466	16 359

Annexe II.5 : Direction et vitesse des vents mesurées à Paris du 21 Mai 1996 au 22 Octobre 1997 par Météo France

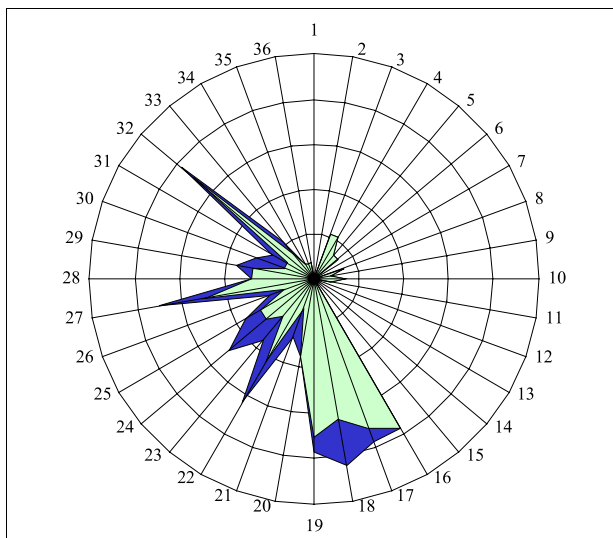
Pour chaque période de prélèvement des retombées atmosphériques, les roses des vents ont été reconstituées à partir des données fournies par Météo France (site de la Tour Saint-Jacques à Paris). Deux groupes de vitesse ont été définis : inférieure (trame claire) et supérieure (trame foncée) à 4 m.s^{-1} . Les directions des vents sont représentées sur des roses de 36 par tranche de 10° . De plus, l'intégrale des surfaces correspondant aux deux groupes de vitesse représente 100 % des vents durant la période considérée. Voir le Tableau II.3 pour les caractéristiques moyennes de chaque période.



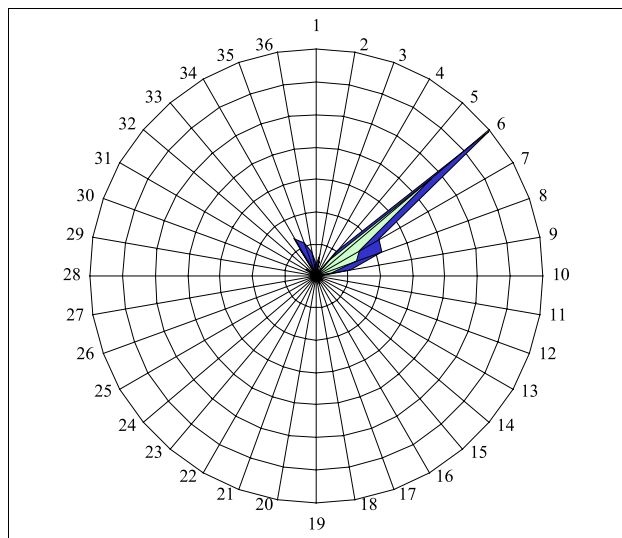
Période du 21/05/96 au 29/05/96



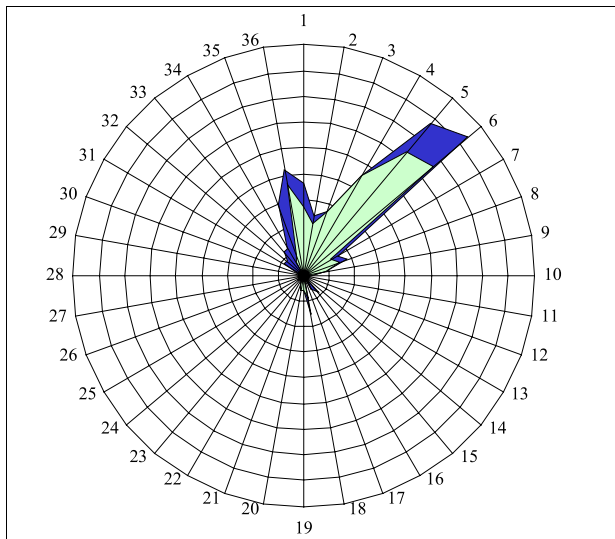
Période du 29/05/96 au 06/06/96



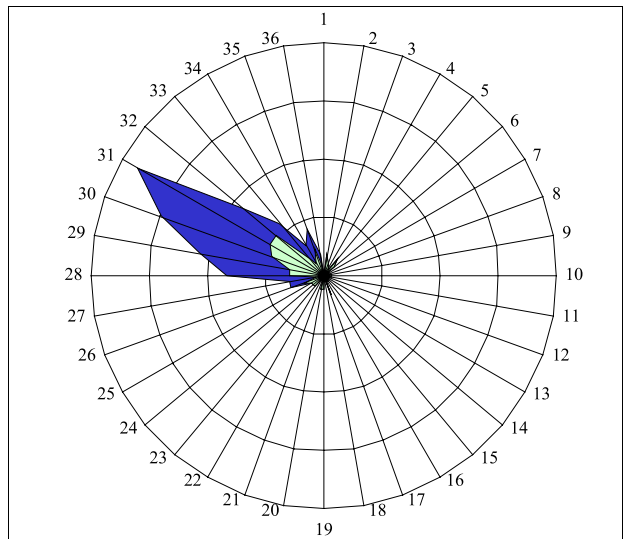
Période du 06/06/96 au 12/06/96



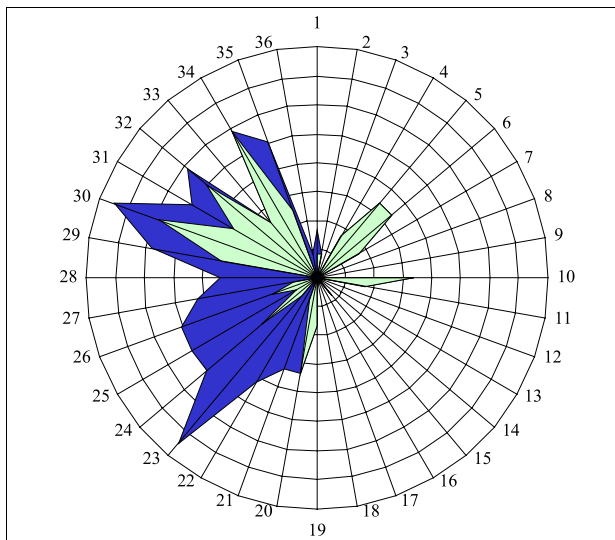
Période du 12/06/96 au 19/06/96



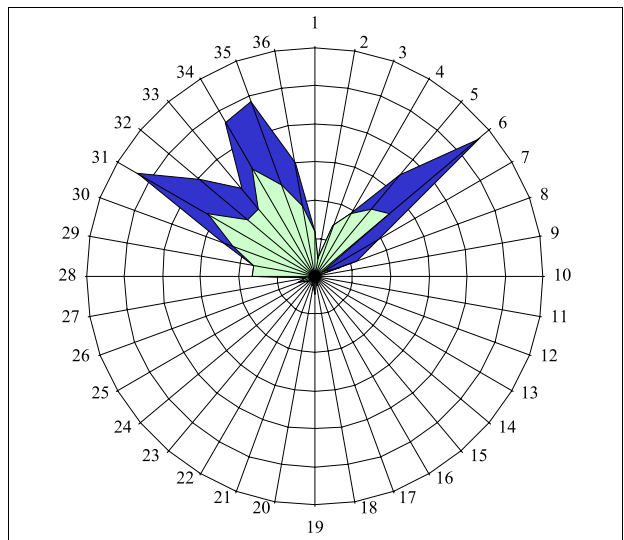
Période du 19/06/96 au 26/06/96



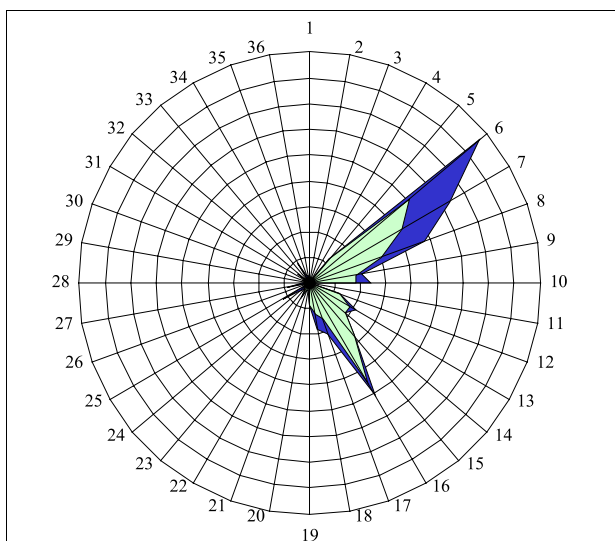
Période du 26/06/96 au 03/07/96



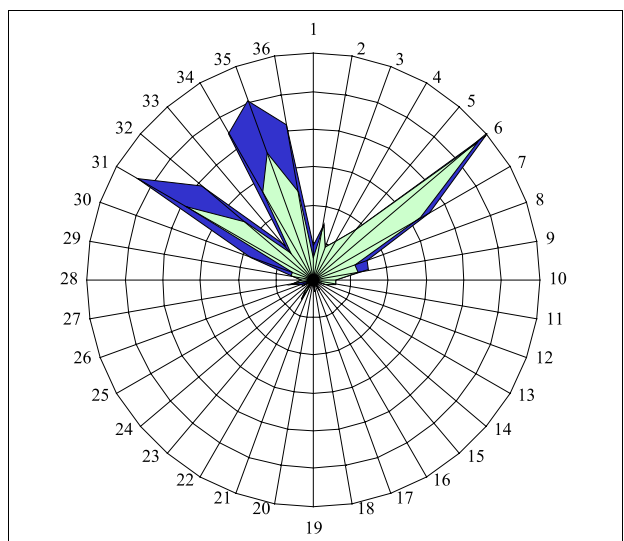
Période du 03/07/96 au 08/07/96



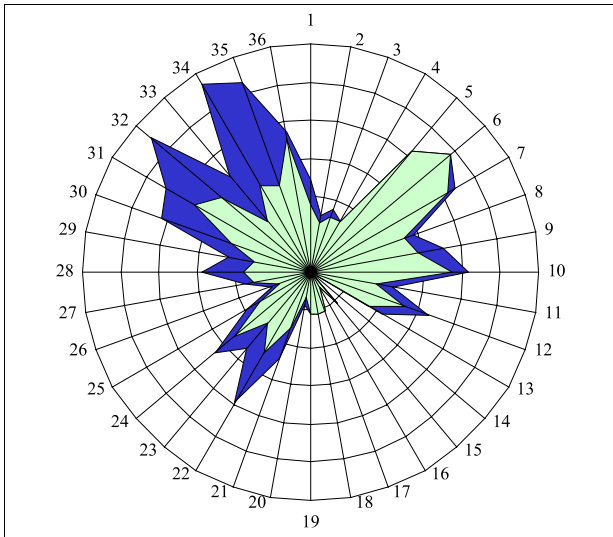
Période du 08/07/96 au 17/07/96



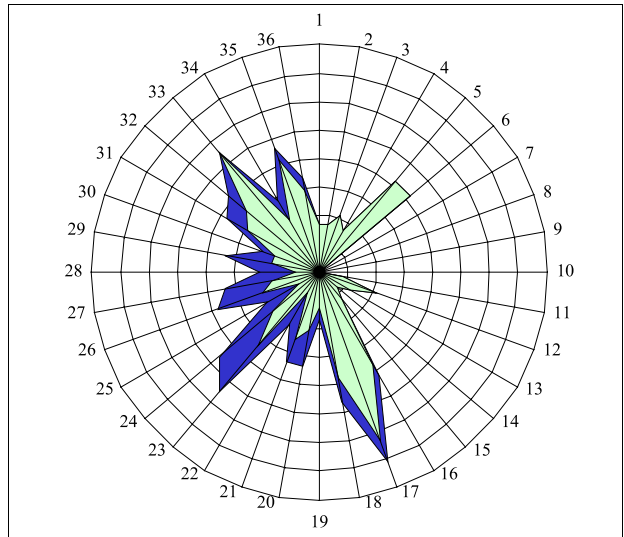
Période du 17/07/96 au 24/07/96



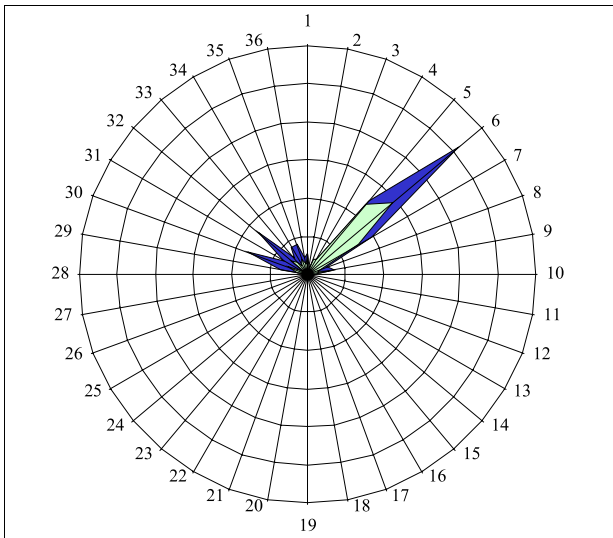
Période du 24/07/96 au 31/07/96



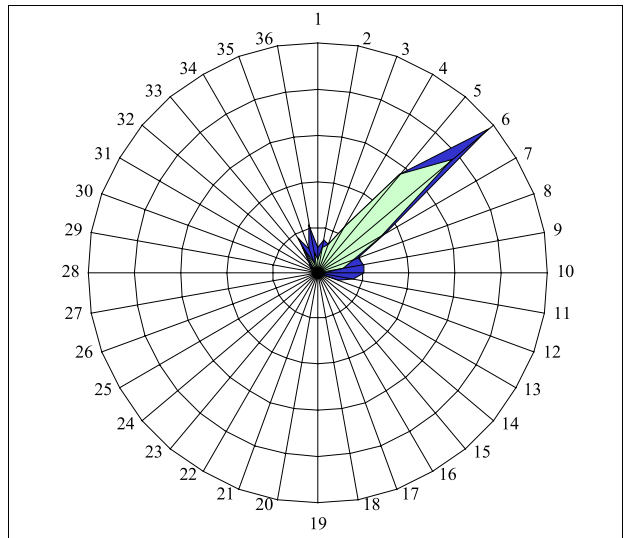
Période du 31/07/96 au 19/08/96



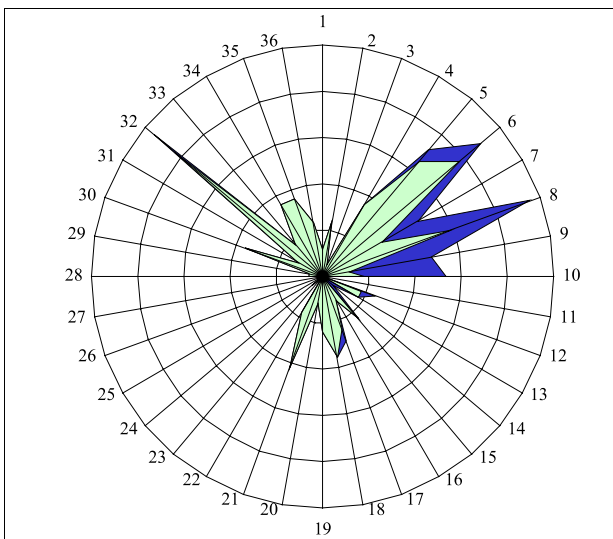
Période du 19/08/96 au 29/08/96



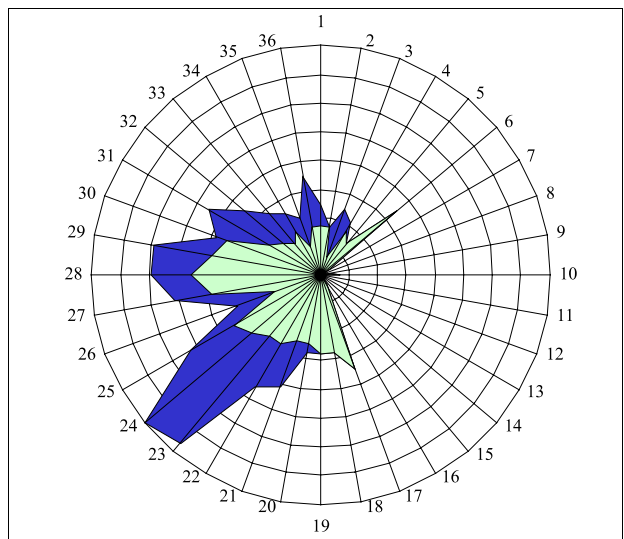
Période du 29/08/96 au 04/09/96



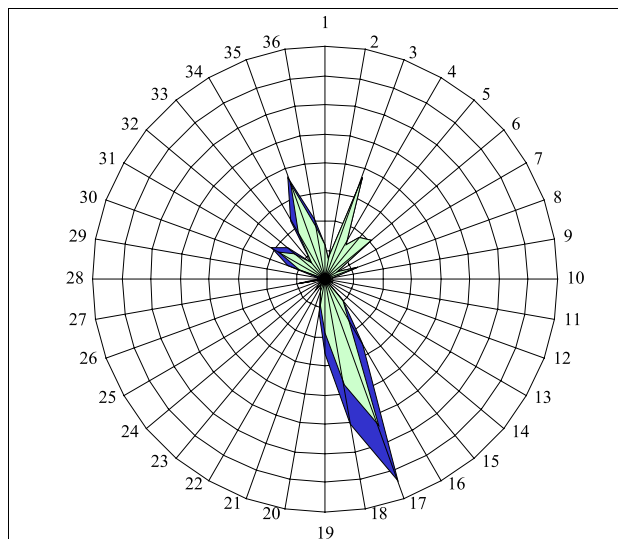
Période du 04/09/96 au 18/09/96



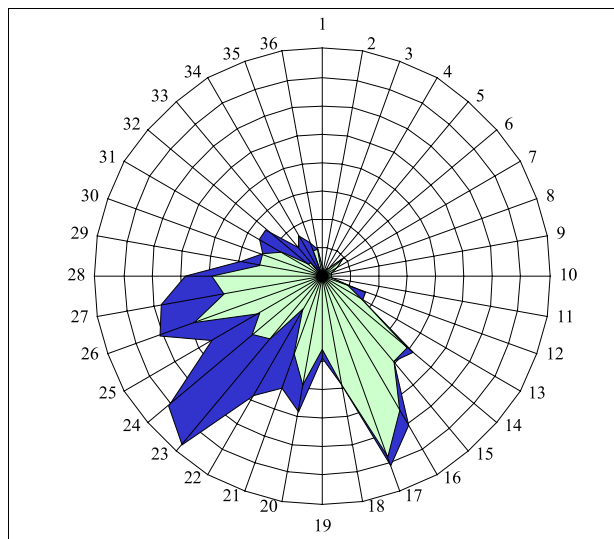
Période du 18/09/96 au 25/09/96



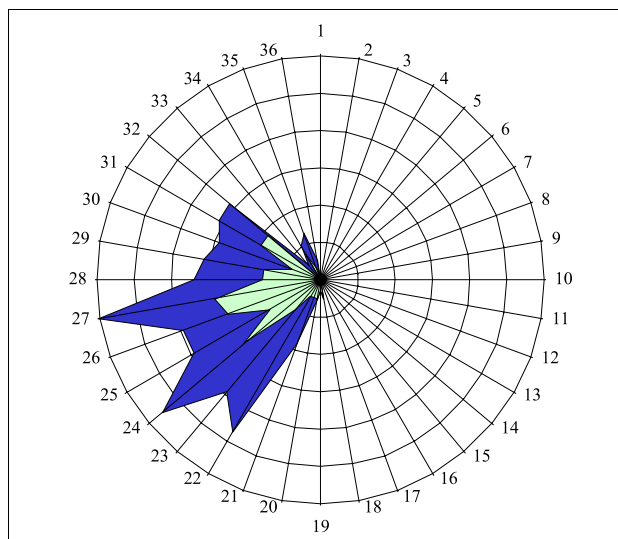
Période du 25/09/96 au 07/10/96



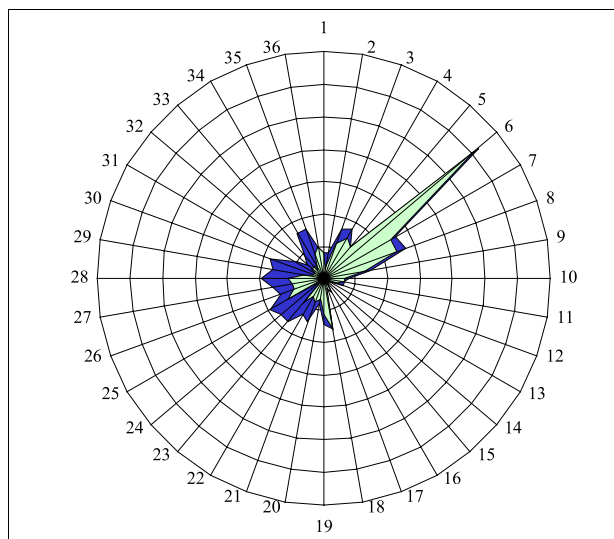
Période du 07/10/96 au 16/10/96



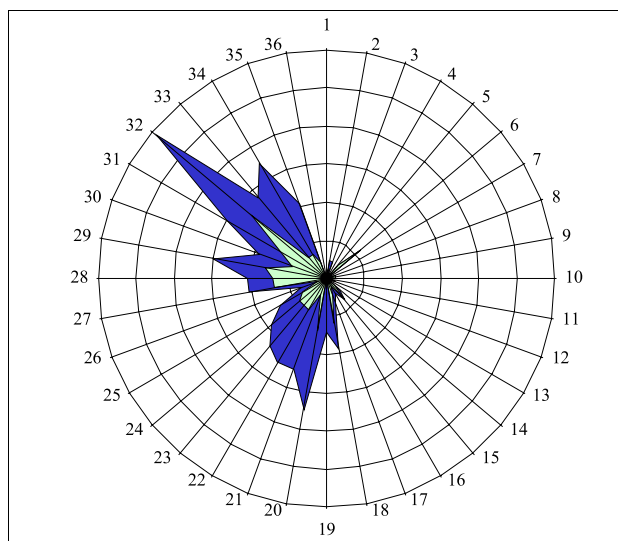
Période du 16/10/96 au 29/10/96



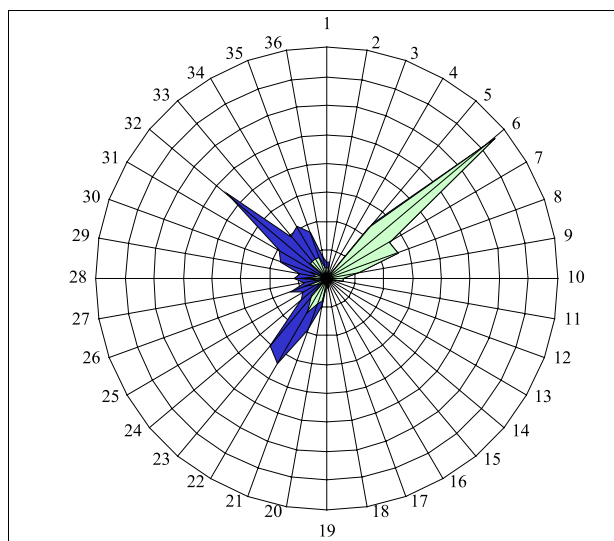
Période du 29/10/96 au 06/11/96



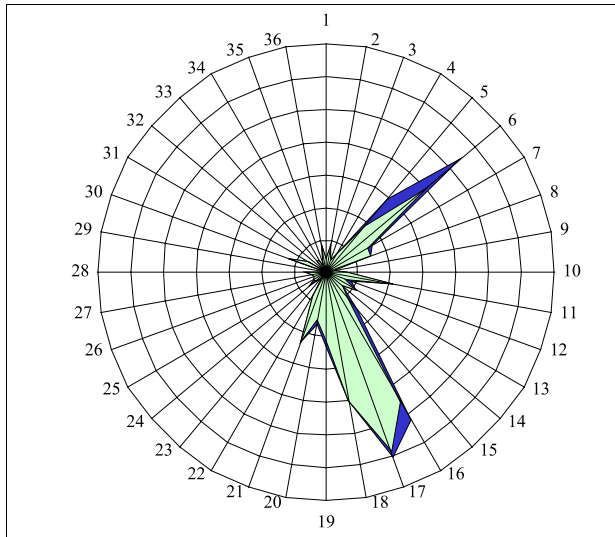
Période du 06/11/96 au 19/11/96



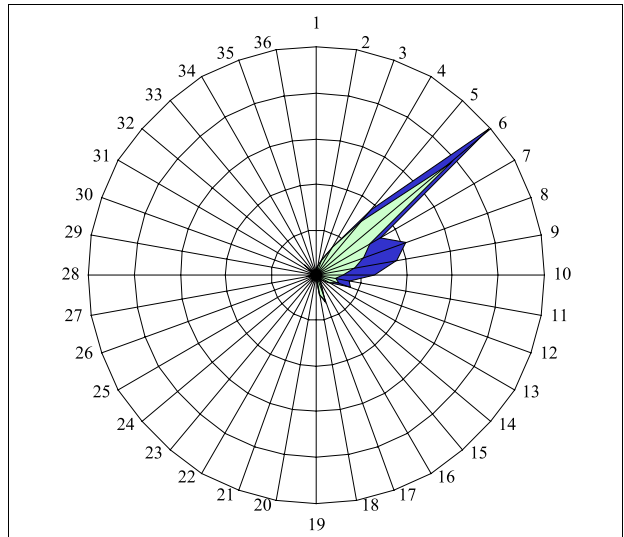
Période du 19/11/96 au 28/11/96



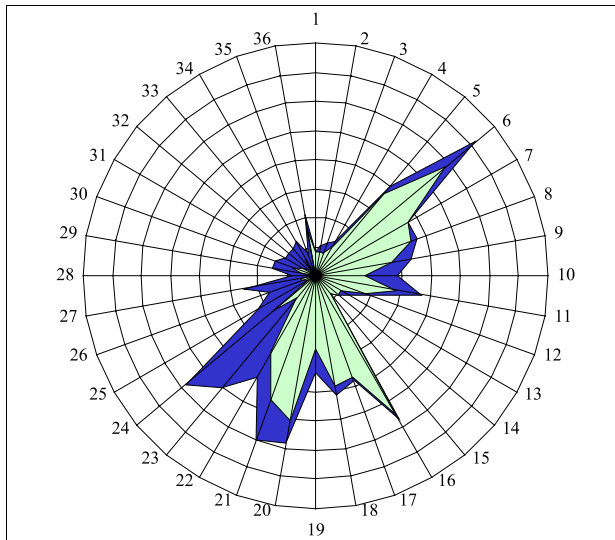
Période du 28/11/96 au 09/12/96



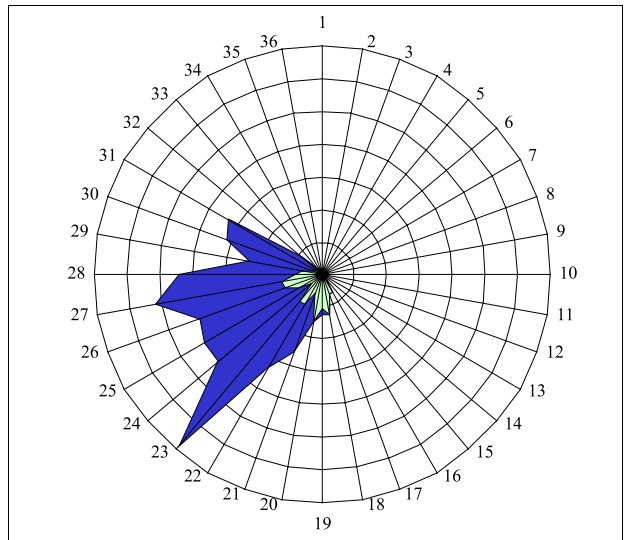
Période du 09/12/96 au 19/12/96



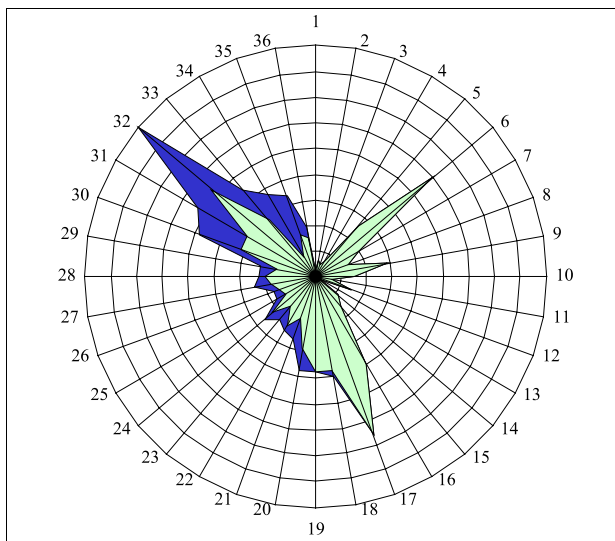
Période du 19/12/96 au 09/01/97



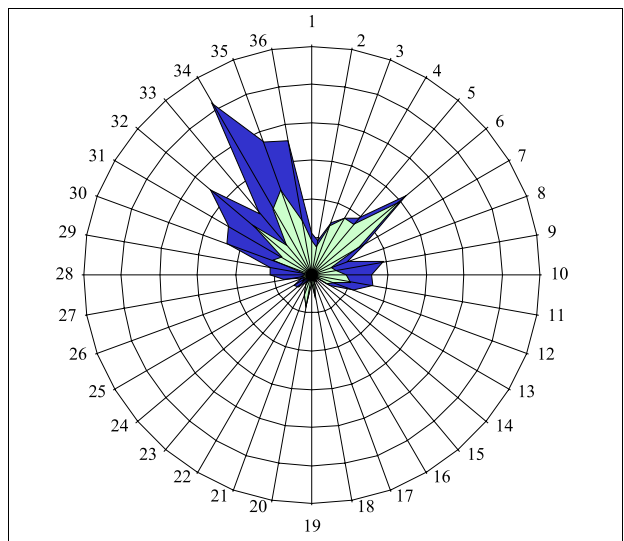
Période du 23/01/97 au 17/02/97



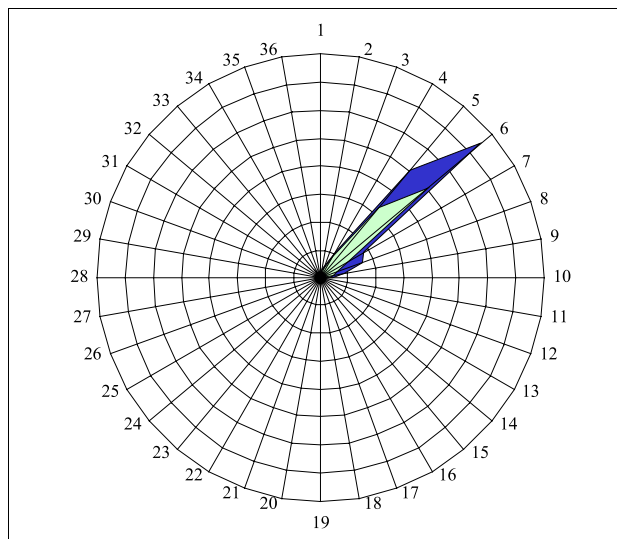
Période du 17/02/97 au 27/02/97



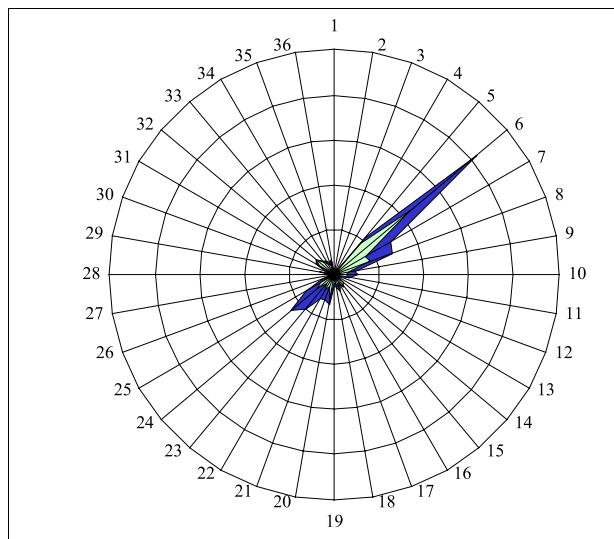
Période du 27/02/97 au 18/03/97



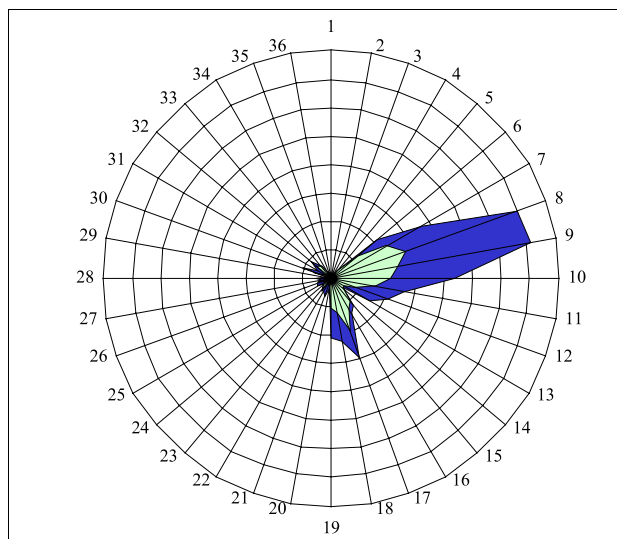
Période du 18/03/97 au 10/04/97



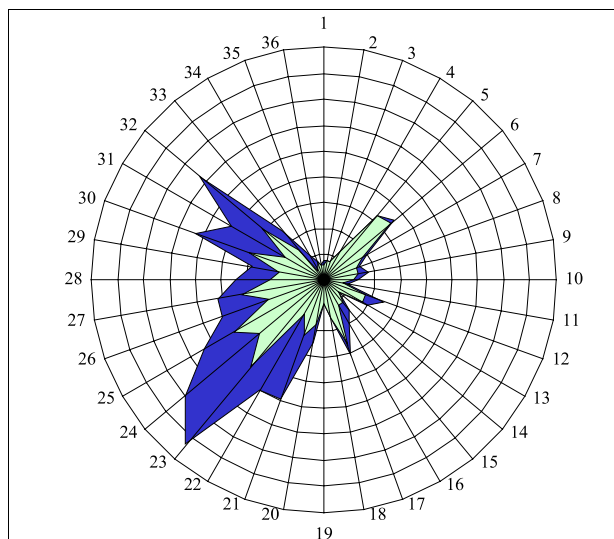
Période du 10/04/97 au 23/04/97



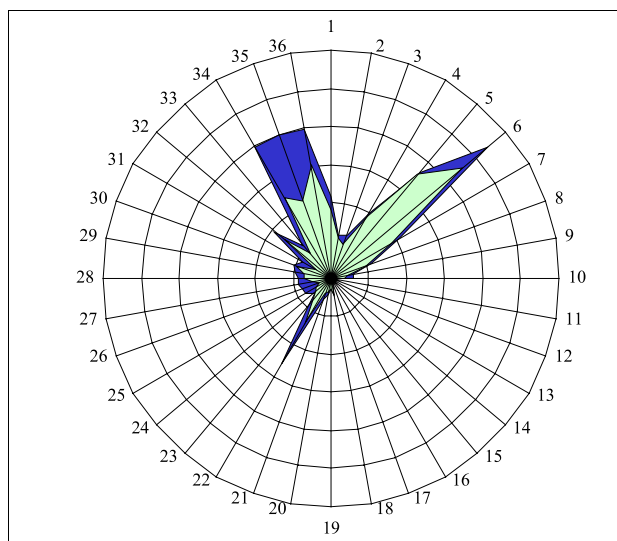
Période du 14/05/97 au 28/05/97



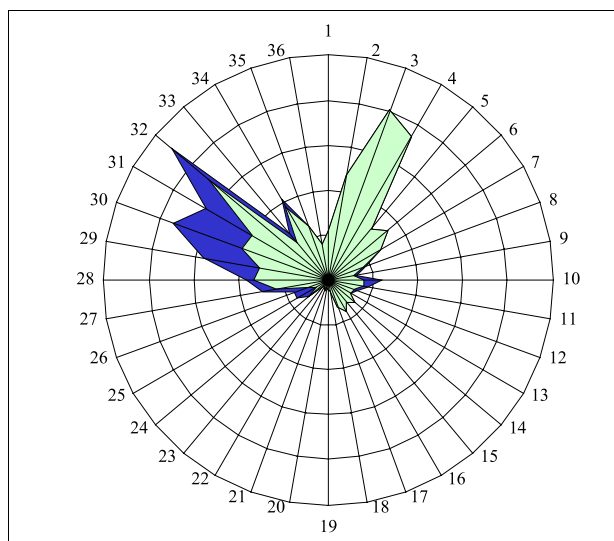
Période du 28/05/97 au 09/06/97



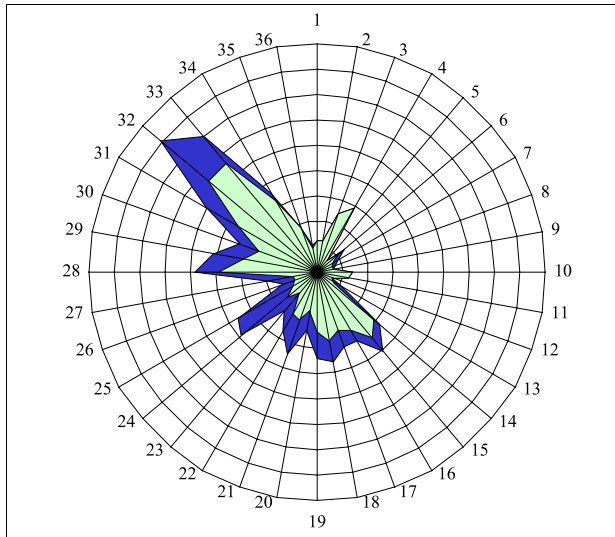
Période du 09/06/97 au 01/07/97



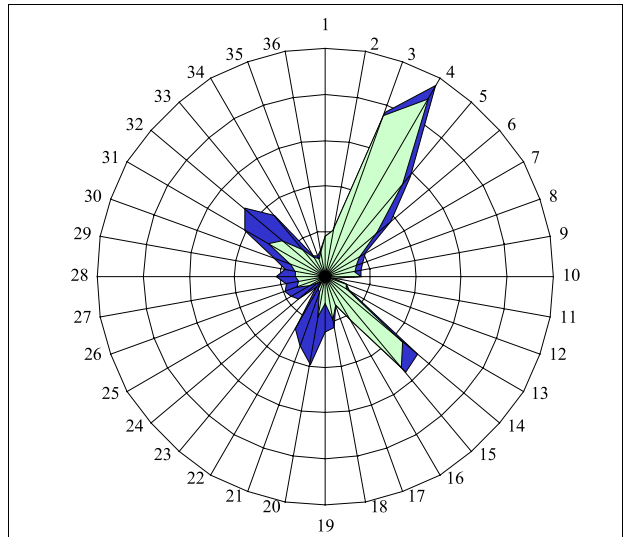
Période du 01/07/97 au 25/07/97



Période du 25/07/97 au 21/08/97



Période du 21/08/97 au 17/09/97



Période du 17/09/97 au 22/10/97

Annexe II.6 : Flux atmosphériques secs, humides, et totaux mesurés à
Créteil, à Chatou, à Paris et à Fontainebleau de 1994 à 1997
(valeurs en $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{an}^{-1}$)

FLUX ATMOSPHERIQUES DE DEPOSITION SECHE

Créteil (n = 6) : Collecteur ARS 1 000

Période	Cadmium	Cuivre	Plomb	Zinc
<i>Du 10/11/94 au 19/11/94</i>	3,42	58,4	126,5	385,1
<i>Du 23/11/94 au 02/12/94</i>	1,82	37,5	82,6	211,0
<i>Du 04/12/94 au 11/12/94</i>	3,10	77,6	112,3	286,0
<i>Du 14/12/94 au 23/12/94</i>	1,25	31,5	36,3	102,6
<i>Du 26/12/94 au 04/01/95</i>	2,92	59,5	73,2	218,8
<i>Du 10/01/95 au 17/01/95</i>	1,35	41,5	50,7	160,2
<i>Moyenne</i>	2,31	51,0	80,3	227,3
<i>Ecart-type</i>	0,95	17,2	34,7	98,7
<i>Minimum</i>	1,25	31,5	36,3	102,6
<i>Maximum</i>	3,42	77,6	126,5	385,1
<i>Médiane</i>	2,37	50,0	77,9	214,9
<i>Premier décile</i>	1,30	34,5	43,5	131,4
<i>Dernier décile</i>	3,26	68,6	119,4	335,6

Chatou (n = 7) : Collecteur ARS 1 000

Période	Cadmium	Cuivre	Plomb	Zinc
<i>Du 24/02/95 au 03/03/95</i>	0,23	5,5	22,4	58,5
<i>Du 07/03/95 au 14/03/95</i>	1,54	17,0	60,6	214,9
<i>Du 17/03/95 au 28/03/95</i>	1,20	36,1	195,1	295,6
<i>Du 22/05/95 au 07/06/95</i>	0,49	8,6	19,0	55,5
<i>Du 26/06/95 au 05/07/95</i>	1,04	19,1	45,6	182,6
<i>Du 05/07/95 au 17/07/95</i>	0,36	7,3	16,8	55,4
<i>Du 17/07/95 au 25/07/95</i>	0,56	10,0	35,3	96,0
<i>Moyenne</i>	0,77	15,6	59,9	143,8
<i>Ecart-type</i>	0,49	11,4	68,4	102,5
<i>Minimum</i>	0,23	5,5	16,8	55,4
<i>Maximum</i>	1,54	36,1	195,1	295,6
<i>Médiane</i>	0,56	12,8	34,0	120,6
<i>Premier décile</i>	0,31	6,4	17,9	55,5
<i>Dernier décile</i>	1,34	27,6	127,9	255,3

Paris (n = 35) ; Collecteur ARS 1000

Période	Cadmium	Cuivre	Plomb	Zinc
Du 29/05/96 au 06/06/96	0,14	23,2	135,2	112,7
Du 06/06/96 au 12/06/96	0,71	26,3	86,6	118,1
Du 12/06/96 au 19/06/96	0,49	58,2	196,0	158,9
Du 19/06/96 au 26/06/96	0,43	29,9	131,0	118,1
Du 26/06/96 au 03/07/96	0,63	25,3	152,6	273,6
Du 03/07/96 au 08/07/96	0,17	23,1	135,1	107,0
Du 08/07/96 au 17/07/96	0,30	28,6	78,0	255,8
Du 17/07/96 au 24/07/96	0,58	22,0	71,5	438,8
Du 24/07/96 au 31/07/96	0,37	23,1	64,3	221,7
Du 31/07/96 au 19/08/96	0,20	14,0	40,1	53,3
Du 19/08/96 au 29/08/96	0,19	15,6	37,0	64,9
Du 29/08/96 au 04/09/96	0,24	32,3	61,0	90,0
Du 04/09/96 au 18/09/96	0,33	27,3	56,3	118,8
Du 18/09/96 au 25/09/96	0,35	38,8	50,1	68,9
Du 25/09/96 au 07/10/96	0,78	21,4	162,4	194,7
Du 07/10/96 au 16/10/96	0,31	19,9	67,1	123,0
Du 16/10/96 au 29/10/96	0,29	14,3	54,2	69,5
Du 29/10/96 au 06/11/96	0,26	14,7	62,8	89,0
Du 06/11/96 au 19/11/96	0,41	14,8	57,5	136,8
Du 19/11/96 au 28/11/96	0,33	12,8	60,2	99,3
Du 28/11/96 au 09/12/96	0,50	11,8	70,6	120,6
Du 09/12/96 au 19/12/96	0,73	29,4	316,2	265,5
Du 09/01/97 au 23/01/97	1,46	22,2	90,7	219,1
Du 23/01/97 au 17/02/97	0,61	21,0	109,4	113,1
Du 17/02/97 au 27/02/97	0,52	16,4	105,3	97,3
Du 27/02/97 au 18/03/97	0,48	23,6	56,1	67,6
Du 18/03/97 au 10/04/97	0,60	23,3	110,8	168,9
Du 10/04/97 au 23/04/97	0,29	49,1	65,8	45,3
Du 14/05/97 au 28/05/97	0,30	17,5	38,1	55,5
Du 28/05/97 au 09/06/97	0,35	18,7	43,4	72,7
Du 09/06/97 au 01/07/97	0,31	25,2	40,7	40,2
Du 01/07/97 au 25/07/97	0,32	16,7	36,0	55,8
Du 25/07/97 au 21/08/97	0,37	14,5	27,0	48,4
Du 21/08/97 au 17/09/97	0,21	14,8	29,1	41,6
Du 17/09/97 au 22/10/97	0,26	19,1	33,1	55,4
Moyenne	0,42	23,1	83,8	125,1
Ecart-type	0,25	9,8	58,1	85,8
Minimum	0,14	11,8	27,0	40,2
Maximum	1,46	58,2	316,2	438,8
Médiane	0,35	22,0	64,3	107,0
Premier décile	0,20	14,4	36,4	50,4
Dernier décile	0,68	31,3	145,6	242,2

FLUX ATMOSPHERIQUES DE DEPOSITION HUMIDE

Créteil (n = 6) ; Collecteur ARS 1 000

Période	Cadmium	Cuivre	Plomb	Zinc
<i>Du 10/11/94 au 19/11/94</i>	1,98	51,1	74,9	229,4
<i>Du 23/11/94 au 02/12/94</i>	0,08	4,2	3,0	8,8
<i>Du 04/12/94 au 11/12/94</i>	0,50	12,4	15,1	84,2
<i>Du 14/12/94 au 23/12/94</i>	0,35	13,2	17,1	20,2
<i>Du 26/12/94 au 04/01/95</i>	0,58	12,9	31,8	91,0
<i>Du 10/01/95 au 17/01/95</i>	0,45	7,5	13,6	45,2
<i>Moyenne</i>	0,66	16,9	25,9	79,8
<i>Ecart-type</i>	0,67	17,1	25,7	80,4
<i>Minimum</i>	0,08	4,2	3,0	8,8
<i>Maximum</i>	1,98	51,1	74,9	229,4
<i>Médiane</i>	0,48	12,7	16,1	64,7
<i>Premier décile</i>	0,22	5,9	8,3	14,5
<i>Dernier décile</i>	1,28	32,2	53,4	160,2

Chatou (n = 7) ; Collecteur ARS 1 000

Période	Cadmium	Cuivre	Plomb	Zinc
<i>Du 24/02/95 au 03/03/95</i>	0,13	3,9	5,2	169,4
<i>Du 07/03/95 au 14/03/95</i>	0,14	3,8	7,4	27,9
<i>Du 17/03/95 au 28/03/95</i>	0,37	7,3	163,3	172,6
<i>Du 22/05/95 au 07/06/95</i>	0,06	13,1	6,0	20,2
<i>Du 26/06/95 au 05/07/95</i>	0,17	4,8	11,2	24,3
<i>Du 05/07/95 au 17/07/95</i>	0,21	4,1	8,6	37,1
<i>Du 17/07/95 au 25/07/95</i>	0,26	5,6	15,8	32,1
<i>Moyenne</i>	0,19	6,2	33,6	75,3
<i>Ecart-type</i>	0,10	3,6	63,6	74,4
<i>Minimum</i>	0,06	3,8	5,2	20,2
<i>Maximum</i>	0,37	13,1	163,3	172,6
<i>Médiane</i>	0,17	4,5	8,0	32,5
<i>Premier décile</i>	0,10	3,9	5,6	22,3
<i>Dernier décile</i>	0,30	10,2	87,3	171,0

Paris (n = 29) ; Collecteur ARS 1 000

Période	Cadmium	Cuivre	Plomb	Zinc
Du 21/05/96 au 29/05/96	nd	4,7	7,6	15,9
Du 06/06/96 au 12/06/96	0,03	2,2	7,5	8,8
Du 19/06/96 au 26/06/96	0,11	6,9	15,1	42,8
Du 26/06/96 au 03/07/96	0,01	0,8	2,8	8,1
Du 03/07/96 au 08/07/96	0,05	14,2	23,6	56,6
Du 31/07/96 au 19/08/96	0,02	1,3	7,0	9,3
Du 19/08/96 au 29/08/96	0,04	8,8	8,0	7,6
Du 29/08/96 au 04/09/96	0,08	4,5	11,2	26,8
Du 18/09/96 au 25/09/96	0,43	26,0	18,9	19,5
Du 25/09/96 au 07/10/96	0,06	5,0	8,1	17,7
Du 07/10/96 au 16/10/96	0,04	4,0	7,3	29,5
Du 16/10/96 au 29/10/96	0,11	6,4	13,5	32,6
Du 29/10/96 au 06/11/96	0,05	4,1	15,9	29,3
Du 06/11/96 au 19/11/96	0,11	2,3	10,6	38,8
Du 19/11/96 au 28/11/96	0,37	6,3	29,6	80,9
Du 28/11/96 au 09/12/96	0,14	6,6	12,6	30,5
Du 09/12/96 au 19/12/96	0,09	7,5	9,7	20,2
Du 19/12/96 au 09/01/97	0,07	0,8	5,7	6,6
Du 09/01/97 au 23/01/97	0,02	1,2	2,1	15,2
Du 23/01/97 au 17/02/97	0,08	4,4	11,6	19,5
Du 17/02/97 au 27/02/97	0,30	0,6	7,0	13,5
Du 27/02/97 au 18/03/97	0,03	0,7	2,2	6,0
Du 14/05/97 au 28/05/97	0,29	8,2	25,8	19,0
Du 28/05/97 au 09/06/97	0,44	17,4	38,8	45,0
Du 09/06/97 au 01/07/97	0,39	4,9	25,7	43,2
Du 01/07/97 au 25/07/97	0,12	6,2	16,2	18,4
Du 25/07/97 au 21/08/97	0,09	2,2	6,5	9,0
Du 21/08/97 au 17/09/97	0,06	2,6	6,8	11,1
Du 17/09/97 au 22/10/97	0,17	1,3	5,9	11,4
Moyenne	0,14	5,6	12,5	23,9
Ecart-type	0,13	5,5	8,8	17,3
Minimum	0,01	0,6	2,1	6,0
Maximum	0,44	26,0	38,8	80,9
Médiane	0,09	4,5	9,7	19,0
Premier décile	0,03	0,8	5,1	8,0
Dernier décile	0,38	9,9	25,7	43,6

Fontainebleau (n = 35) ; Collecteur APS

Période	Cadmium	Cuivre	Plomb	Zinc
<i>Du 18/09/96 au 25/09/96</i>	0,26	10,6	15,2	nd
<i>Du 25/09/96 au 02/10/96</i>	2,20	5,8	12,2	104,1
<i>Du 02/10/96 au 09/10/96</i>	0,63	6,7	14,1	40,0
<i>Du 09/10/96 au 16/10/96</i>	2,37	3,3	9,0	67,6
<i>Du 16/10/96 au 23/10/96</i>	3,60	3,8	3,2	118,3
<i>Du 23/10/96 au 30/10/96</i>	0,72	9,0	3,7	28,9
<i>Du 30/10/96 au 06/11/96</i>	2,01	2,9	2,5	27,9
<i>Du 06/11/96 au 13/11/96</i>	7,67	32,4	15,3	nd
<i>Du 13/11/96 au 22/11/96</i>	4,52	2,2	5,1	80,0
<i>Du 22/11/96 au 27/11/96</i>	8,48	9,1	16,6	nd
<i>Du 27/11/96 au 04/12/96</i>	13,39	9,6	15,4	nd
<i>Du 04/12/96 au 11/12/96</i>	1,41	4,8	9,1	25,7
<i>Du 11/12/96 au 19/12/96</i>	3,03	3,0	7,8	128,3
<i>Du 19/12/96 au 26/12/96</i>	1,82	2,6	8,5	22,3
<i>Du 29/01/97 au 05/02/97</i>	4,01	3,0	1,3	3,2
<i>Du 05/02/97 au 12/02/97</i>	29,43	1,7	2,0	4,6
<i>Du 12/02/97 au 19/02/97</i>	11,86	7,9	6,3	8,2
<i>Du 19/02/97 au 26/02/97</i>	14,93	17,5	14,9	23,1
<i>Du 26/02/97 au 05/03/97</i>	1,03	4,0	7,6	13,0
<i>Du 23/04/97 au 30/04/97</i>	0,71	5,8	3,3	11,7
<i>Du 30/04/97 au 07/05/97</i>	0,78	6,1	4,3	8,3
<i>Du 07/05/97 au 14/05/97</i>	4,29	6,9	5,8	11,1
<i>Du 14/05/97 au 21/05/97</i>	1,05	2,6	2,5	4,1
<i>Du 11/06/97 au 18/06/97</i>	0,39	21,7	29,0	63,8
<i>Du 18/06/97 au 25/06/97</i>	0,98	1,7	14,1	11,9
<i>Du 25/06/97 au 02/07/97</i>	2,14	5,2	6,1	20,8
<i>Du 02/07/97 au 09/07/97</i>	0,13	2,3	2,5	9,6
<i>Du 27/08/97 au 03/09/97</i>	nd	6,5	1,1	9,9
<i>Du 08/10/97 au 15/10/97</i>	0,15	4,4	3,8	11,8
<i>Du 15/10/97 au 22/10/97</i>	0,22	2,0	3,3	8,8
<i>Du 29/10/97 au 05/11/97</i>	0,30	1,5	2,6	4,7
<i>Du 05/11/97 au 12/11/97</i>	nd	7,4	4,7	17,7
<i>Du 12/11/97 au 19/11/97</i>	nd	2,4	2,5	8,2
<i>Du 19/11/97 au 26/11/97</i>	nd	2,0	1,9	4,9
<i>Du 26/11/97 au 05/12/97</i>	nd	3,8	3,5	15,0
<i>Moyenne</i>	4,15	6,3	7,5	29,6
<i>Ecart-type</i>	6,24	6,3	6,2	34,8
<i>Minimum</i>	0,13	1,5	1,1	3,2
<i>Maximum</i>	29,43	32,4	29,0	128,3
<i>Médiane</i>	1,92	4,4	5,1	13,0
<i>Premier décile</i>	0,26	2,0	2,2	4,7
<i>Dernier décile</i>	12,01	10,2	15,3	80,0

FLUX ATMOSPHERIQUES DE DEPOSITION TOTALE

Créteil (n = 6) ; Collecteur ARS 1 000

Période	Cadmium	Cuivre	Plomb	Zinc
<i>Du 10/11/94 au 19/11/94</i>	5,40	109,5	201,4	614,5
<i>Du 23/11/94 au 02/12/94</i>	1,90	41,7	85,6	219,8
<i>Du 04/12/94 au 11/12/94</i>	3,60	90,0	127,4	370,2
<i>Du 14/12/94 au 23/12/94</i>	1,60	44,7	53,4	122,8
<i>Du 26/12/94 au 04/01/95</i>	3,50	72,4	105,0	309,8
<i>Du 10/01/95 au 17/01/95</i>	1,80	49,0	64,3	205,4
<i>Moyenne</i>	2,97	67,9	106,2	307,1
<i>Ecart-type</i>	1,48	27,6	53,8	173,4
<i>Minimum</i>	1,60	41,7	53,4	122,8
<i>Maximum</i>	5,40	109,5	201,4	614,5
<i>Médiane</i>	2,70	60,7	95,3	264,8
<i>Premier décile</i>	1,70	43,2	58,9	164,1
<i>Dernier décile</i>	4,50	99,8	164,4	492,4

Chatou (n = 8) ; Collecteur ARS 1 000

Période	Cadmium	Cuivre	Plomb	Zinc
<i>Du 14/02/95 au 21/02/95</i>	1,00	16,4	29,8	341,0
<i>Du 24/02/95 au 03/03/95</i>	0,36	9,4	27,6	227,9
<i>Du 07/03/95 au 14/03/95</i>	1,68	20,8	68,0	242,8
<i>Du 17/03/95 au 28/03/95</i>	1,57	43,4	358,4	468,2
<i>Du 22/05/95 au 07/06/95</i>	0,55	21,7	25,0	75,7
<i>Du 26/06/95 au 05/07/95</i>	1,21	23,9	56,8	206,9
<i>Du 05/07/95 au 17/07/95</i>	0,57	11,4	25,4	92,5
<i>Du 17/07/95 au 25/07/95</i>	0,82	15,6	51,1	128,1
<i>Moyenne</i>	0,97	20,3	80,3	222,9
<i>Ecart-type</i>	0,49	10,6	113,6	132,3
<i>Minimum</i>	0,36	9,4	25,0	75,7
<i>Maximum</i>	1,68	43,4	358,4	468,2
<i>Médiane</i>	0,91	18,6	40,5	217,4
<i>Premier décile</i>	0,49	10,8	25,3	87,5
<i>Dernier décile</i>	1,60	29,8	155,1	379,2

Paris (n = 33) ; Collecteur ARS 1 000

Période	Cadmium	Cuivre	Plomb	Zinc
<i>Du 06/06/96 au 12/06/96</i>	0,74	28,5	94,1	126,9
<i>Du 12/06/96 au 19/06/96</i>	0,49	58,2	196,0	158,9
<i>Du 19/06/96 au 26/06/96</i>	0,54	36,8	146,1	160,9
<i>Du 26/06/96 au 03/07/96</i>	0,64	26,1	155,4	281,7
<i>Du 03/07/96 au 08/07/96</i>	0,22	37,3	158,7	163,5
<i>Du 08/07/96 au 17/07/96</i>	0,30	28,6	78,0	255,8
<i>Du 17/07/96 au 24/07/96</i>	0,58	22,0	71,5	438,8
<i>Du 24/07/96 au 31/07/96</i>	0,37	23,1	64,3	221,7
<i>Du 31/07/96 au 19/08/96</i>	0,22	15,3	47,1	62,7
<i>Du 19/08/96 au 29/08/96</i>	0,23	24,4	45,0	72,5
<i>Du 29/08/96 au 04/09/96</i>	0,32	36,8	72,2	116,8
<i>Du 04/09/96 au 18/09/96</i>	0,33	27,3	56,3	118,8
<i>Du 18/09/96 au 25/09/96</i>	0,78	64,8	68,9	88,3
<i>Du 25/09/96 au 07/10/96</i>	0,84	26,4	170,4	212,4
<i>Du 07/10/96 au 16/10/96</i>	0,36	23,9	74,4	152,5
<i>Du 16/10/96 au 29/10/96</i>	0,40	20,6	67,6	102,1
<i>Du 29/10/96 au 06/11/96</i>	0,31	18,8	78,7	118,4
<i>Du 06/11/96 au 19/11/96</i>	0,53	17,1	68,2	175,6
<i>Du 19/11/96 au 28/11/96</i>	0,70	19,1	89,8	180,2
<i>Du 28/11/96 au 09/12/96</i>	0,64	18,3	83,3	151,1
<i>Du 09/12/96 au 19/12/96</i>	0,82	36,8	325,9	285,7
<i>Du 09/01/97 au 23/01/97</i>	1,48	23,4	92,8	234,3
<i>Du 23/01/97 au 17/02/97</i>	0,69	25,4	121,0	132,6
<i>Du 17/02/97 au 27/02/97</i>	0,81	17,0	112,3	110,8
<i>Du 27/02/97 au 18/03/97</i>	0,52	24,2	58,3	73,6
<i>Du 10/04/97 au 23/04/97</i>	0,29	49,1	65,8	45,3
<i>Du 14/05/97 au 28/05/97</i>	0,59	25,7	63,9	74,5
<i>Du 28/05/97 au 09/06/97</i>	0,79	36,1	82,2	117,7
<i>Du 09/06/97 au 01/07/97</i>	0,70	30,1	66,4	83,4
<i>Du 01/07/97 au 25/07/97</i>	0,44	22,9	52,2	74,2
<i>Du 25/07/97 au 21/08/97</i>	0,46	16,7	33,5	57,4
<i>Du 21/08/97 au 17/09/97</i>	0,27	17,4	35,9	52,7
<i>Du 17/09/97 au 22/10/97</i>	0,43	20,4	39,0	66,8
<i>Moyenne</i>	0,54	27,8	92,0	144,5
<i>Ecart-type</i>	0,26	11,6	58,1	85,0
<i>Minimum</i>	0,22	15,3	33,5	45,3
<i>Maximum</i>	1,48	64,8	325,9	438,8
<i>Médiane</i>	0,52	24,4	72,2	118,8
<i>Premier décile</i>	0,27	17,2	45,4	63,5
<i>Dernier décile</i>	0,81	37,2	158,0	251,5

Fontainebleau (n = 35) ; Collecteur Jauges d'Owen

Période	Cadmium	Cuivre	Plomb	Zinc
Du 18/09/96 au 25/09/96	0,21	16,1	15,9	77,1
Du 25/09/96 au 02/10/96	0,04	7,9	12,5	77,1
Du 02/10/96 au 09/10/96	0,19	6,3	12,7	40,0
Du 09/10/96 au 16/10/96	0,23	6,2	11,1	101,4
Du 16/10/96 au 23/10/96	0,12	4,5	4,9	95,1
Du 23/10/96 au 30/10/96	0,08	2,9	4,3	25,1
Du 30/10/96 au 06/11/96	0,01	2,0	3,8	98,0
Du 06/11/96 au 13/11/96	0,97	15,4	11,2	131,8
Du 13/11/96 au 22/11/96	0,17	5,4	8,3	140,0
Du 22/11/96 au 27/11/96	0,06	10,9	11,0	80,0
Du 27/11/96 au 04/12/96	0,06	15,9	16,9	135,1
Du 04/12/96 au 11/12/96	0,04	5,5	10,1	30,0
Du 11/12/96 au 19/12/96	0,11	6,8	11,3	54,2
Du 19/12/96 au 26/12/96	0,09	4,2	11,1	76,3
Du 29/01/97 au 05/02/97	0,04	3,7	5,0	24,6
Du 05/02/97 au 12/02/97	0,04	3,6	3,4	9,1
Du 12/02/97 au 19/02/97	0,62	4,5	6,3	31,2
Du 19/02/97 au 26/02/97	1,56	31,6	17,6	34,6
Du 26/02/97 au 05/03/97	0,20	3,7	5,2	9,4
Du 23/04/97 au 30/04/97	0,24	8,7	3,9	12,9
Du 30/04/97 au 07/05/97	0,12	6,5	5,2	14,7
Du 07/05/97 au 14/05/97	0,31	9,1	6,2	19,2
Du 14/05/97 au 21/05/97	0,12	2,1	1,8	8,2
Du 11/06/97 au 18/06/97	0,39	5,9	28,7	71,8
Du 18/06/97 au 25/06/97	0,07	nd	3,5	15,9
Du 25/06/97 au 02/07/97	0,22	1,0	8,1	27,7
Du 02/07/97 au 09/07/97	0,04	1,8	2,8	9,3
Du 27/08/97 au 03/09/97	nd	2,5	1,1	26,2
Du 08/10/97 au 15/10/97	0,05	nd	3,2	17,1
Du 15/10/97 au 22/10/97	0,02	nd	1,3	8,3
Du 29/10/97 au 05/11/97	0,11	2,6	3,2	13,1
Du 05/11/97 au 12/11/97	nd	nd	3,5	20,3
Du 12/11/97 au 19/11/97	nd	nd	2,4	12,9
Du 19/11/97 au 26/11/97	nd	nd	1,8	5,5
Du 26/11/97 au 05/12/97	nd	nd	0,8	17,2
Moyenne	0,22	7,0	7,4	44,9
Ecart-type	0,32	6,4	6,0	40,6
Minimum	0,01	1,0	0,8	5,5
Maximum	1,56	31,6	28,7	140,0
Médiane	0,12	5,5	5,2	26,2
Premier décile	0,04	2,1	1,8	9,2
Dernier décile	0,41	15,6	14,6	100,0

**Annexe II.7 : Concentrations anioniques et cationiques mesurées dans
les eaux de pluie à Paris et à Fontainebleau (ONF)
(valeurs en $\mu\text{mole.l}^{-1}$)**

CONCENTRATIONS ANIONIQUES

Paris (n = 21) ; Collecteur ARS 1 000

Période	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	N-NO ₃	HPO ₄ ²⁻	P-HPO ₄	SO ₄ ²⁻	S-SO ₄	HCO ₃ ⁻
Du 21/05/96 au 29/05/96	47	19	4	4,6	1,5	14	5	nd
Du 06/06/96 au 12/06/96	68	90	20	3,6	11,3	33	11	nd
Du 19/06/96 au 26/06/96	446	108	24	3	1,0	73	24	nd
Du 26/06/96 au 03/07/96	132	166	38	2,9	9,0	29	10	nd
Du 03/07/96 au 08/07/96	31	18	4	3,3	10,3	13	4	nd
Du 31/07/96 au 19/08/96	34	11	3	nd	nd	10	3	80
Du 19/08/96 au 29/08/96	42	24	5	nd	nd	10	3	40
Du 18/09/96 au 25/09/96	27	18	4	nd	nd	15	5	40
Du 25/09/96 au 07/10/96	40	19	4	nd	nd	25	8	40
Du 16/10/96 au 29/10/96	72	37	8	nd	nd	43	14	40
Du 29/10/96 au 06/11/96	50	10	2	nd	nd	23	8	40
Du 06/11/96 au 19/11/96	32	6	1	nd	nd	17	6	40
Du 19/11/96 au 28/11/96	58	11	3	nd	nd	18	6	40
Du 28/11/96 au 09/12/96	73	19	4	nd	nd	25	8	40
Du 09/12/96 au 19/12/96	42	26	6	nd	nd	32	11	40
Du 19/12/96 au 09/01/97	49	40	9	nd	nd	29	10	80
Du 23/01/97 au 17/02/97	71	14	3	nd	nd	21	7	80
Du 17/02/97 au 27/02/97	58	16	4	nd	nd	10	3	80
Du 14/05/97 au 28/05/97	29	27	6	nd	nd	24	8	80
Du 28/05/97 au 09/06/97	35	147	33	nd	nd	27	9	80
Du 09/06/97 au 01/07/97	21	18	4	nd	nd	17	50	80
<i>Moyenne</i>	69	40	9	3,5	6,6	24	10	58
<i>Ecart-type</i>	90	46	10	0,7	5,0	14	10	20
<i>Minimum</i>	21	6	1	2,9	1,0	10	3	40
<i>Maximum</i>	446	166	38	4,6	11,3	73	50	80
<i>Médiane</i>	47	19	4	3,3	9,0	23	8	40
<i>Premier décile</i>	29	11	3	2,9	1,2	10	3	40
<i>Dernier décile</i>	73	108	24	4,2	10,9	33	14	80

Fontainebleau (n = 15) ; Collecteur APS (mesures faites par l'ONF)

Période	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	N-NO ₃	HPO ₄ ²⁻	P-HPO ₄	SO ₄ ²⁻	S-SO ₄	HCO ₃ ⁻
Du 11/09/96 au 09/10/96	14	27	6	nd	nd	16	5	nd
Du 09/10/96 au 06/11/96	30	21	5	nd	nd	14	5	nd
Du 06/11/96 au 04/12/96	38	16	4	nd	nd	10	3	nd
Du 04/12/96 au 01/01/97	10	34	8	nd	nd	18	6	nd
Du 01/01/97 au 29/01/97	53	34	8	nd	nd	31	10	nd
Du 29/01/97 au 26/02/97	23	6	1	nd	nd	4	1	nd
Du 26/02/97 au 26/03/97	66	46	10	nd	nd	32	11	nd
Du 23/04/97 au 21/05/97	10	16	4	nd	nd	9	3	nd
Du 21/05/97 au 18/06/97	3	24	5	nd	nd	11	4	nd
Du 18/06/97 au 16/07/97	8	20	5	nd	nd	9	3	nd
Du 16/07/97 au 13/08/97	4	28	6	nd	nd	12	4	nd
Du 13/08/97 au 10/09/97	6	16	4	nd	nd	9	3	nd
Du 10/09/97 au 08/10/97	4	14	3	nd	nd	13	4	nd
Du 08/10/97 au 05/11/97	14	11	2	nd	nd	6	2	nd
Du 05/11/97 au 03/12/97	12	9	2	nd	nd	5	2	nd
<i>Moyenne</i>	20	21	5	nd	nd	13	4	nd
<i>Ecart-type</i>	19	11	2	nd	nd	8	3	nd
<i>Minimum</i>	3	6	1	nd	nd	4	1	nd
<i>Maximum</i>	66	46	10	nd	nd	32	11	nd
<i>Médiane</i>	12	20	5	nd	nd	11	4	nd
<i>Premier décile</i>	4	10	2	nd	nd	5	2	nd
<i>Dernier décile</i>	47	34	8	nd	nd	26	8	nd

CONCENTRATIONS CATIONIQUES

Paris (n = 21) ; Collecteur ARS 1 000

Période	H ⁺	Na ⁺	NH ₄ ⁺	N-NH ₄	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
Du 21/05/96 au 29/05/96	4,0	31,3	nd	nd	nd	nd	20,0
Du 06/06/96 au 12/06/96	50,1	50,0	127,8	99,4	7,7	nd	24,9
Du 19/06/96 au 26/06/96	5,0	225,0	44,0	34,2	23,0	nd	62,0
Du 26/06/96 au 03/07/96	0,1	104,2	172,2	134,0	25,6	nd	27,4
Du 03/07/96 au 08/07/96	10,0	14,6	33,3	25,9	nd	nd	7,5
Du 31/07/96 au 19/08/96	3,2	16,7	16,7	13,0	7,7	nd	10,0
Du 19/08/96 au 29/08/96	3,2	20,8	55,6	43,2	12,8	nd	12,5
Du 18/09/96 au 25/09/96	31,6	20,8	44,4	34,6	nd	nd	7,5
Du 25/09/96 au 07/10/96	31,6	22,9	50,0	38,9	nd	nd	15,0
Du 16/10/96 au 29/10/96	31,6	35,4	155,6	121,0	nd	nd	32,4
Du 29/10/96 au 06/11/96	63,1	27,1	38,9	30,2	nd	nd	17,5
Du 06/11/96 au 19/11/96	50,1	6,3	27,8	21,6	17,9	nd	12,5
Du 19/11/96 au 28/11/96	25,1	22,9	22,2	17,3	nd	nd	15,0
Du 28/11/96 au 09/12/96	125,9	31,3	50,0	38,9	nd	nd	10,0
Du 09/12/96 au 19/12/96	125,9	18,8	55,6	43,2	nd	nd	20,0
Du 19/12/96 au 09/01/97	125,9	31,3	72,2	56,2	10,2	nd	15,0
Du 23/01/97 au 17/02/97	100,0	22,9	111,1	86,4	nd	nd	17,5
Du 17/02/97 au 27/02/97	31,6	27,1	22,2	17,3	nd	nd	12,5
Du 14/05/97 au 28/05/97	79,4	16,7	50,0	38,9	nd	nd	17,5
Du 28/05/97 au 09/06/97	100,0	29,2	127,8	99,4	12,8	nd	52,4
Du 09/06/97 au 01/07/97	50,1	16,7	44,4	34,6	nd	nd	10,0
<i>Moyenne</i>	49,9	37,7	66,1	51,4	14,7	nd	20,0
<i>Ecart-type</i>	43,5	47,2	46,4	36,1	6,8	nd	14,0
<i>Minimum</i>	0,1	6,3	16,7	13,0	7,7	nd	7,5
<i>Maximum</i>	125,9	225,0	172,2	134,0	25,6	nd	62,0
<i>Médiane</i>	31,6	22,9	50,0	38,9	12,8	nd	15,0
<i>Premier décile</i>	3,2	16,7	22,2	17,3	7,7	nd	10,0
<i>Dernier décile</i>	125,9	50,0	130,6	101,6	23,8	nd	32,4

Fontainebleau (n = 15) ; Collecteur APS (mesures faites par l'ONF)

Période	H ⁺	Na ⁺	NH ₄ ⁺	N-NH ₄	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
Du 11/09/96 au 09/10/96	20,9	10	29	23	0,8	1,2	5
Du 09/10/96 au 06/11/96	8,5	24	31	24	4,6	2,1	8
Du 06/11/96 au 04/12/96	15,5	33	11	9	3,1	3,3	3
Du 04/12/96 au 01/01/97	20,4	8	36	28	1,5	nd	6
Du 01/01/97 au 29/01/97	0,2	54	42	33	9,2	8,6	74
Du 29/01/97 au 26/02/97	1,1	20	16	13	1,8	5,3	9
Du 26/02/97 au 26/03/97	0,3	60	95	74	7,2	8,2	31
Du 23/04/97 au 21/05/97	4,6	7	20	16	1,8	nd	4
Du 21/05/97 au 18/06/97	13,2	3	31	24	1,0	nd	6
Du 18/06/97 au 16/07/97	15,5	6	19	14	0,8	nd	2
Du 16/07/97 au 13/08/97	5,2	1	38	29	2,8	nd	7
Du 13/08/97 au 10/09/97	7,2	6	19	15	1,0	nd	6
Du 10/09/97 au 08/10/97	7,2	3	24	19	0,8	nd	3
Du 08/10/97 au 05/11/97	2,8	12	26	21	1,0	1,6	4
Du 05/11/97 au 03/12/97	8,3	10	7	6	nd	0,8	1
<i>Moyenne</i>	8,7	17	30	23	2,7	3,9	11
<i>Ecart-type</i>	6,9	18	21	16	2,6	3,1	19
<i>Minimum</i>	0,2	1	7	6	0,8	0,8	1
<i>Maximum</i>	20,9	60	95	74	9,2	8,6	74
<i>Médiane</i>	7,2	10	26	21	1,7	2,7	6
<i>Premier décile</i>	0,6	3	13	11	0,8	1,1	2
<i>Dernier décile</i>	18,4	46	40	31	6,4	8,3	22

**Annexe II.8 : Flux anioniques et cationiques : échantillons de
retombées sèches à Paris (valeurs en $\mu\text{mole.j}^{-1}$)**

FLUX ANIONIQUES

Paris (n = 30) ; Collecteur ARS 1 000

Période	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	N-NO ₃	HPO ₄ ²⁻	P-HPO ₄	SO ₄ ²⁻	S-SO ₄	HCO ₃ ⁻
Du 29/05/96 au 06/06/96	5,7	16,6	3,8	0,23	0,07	3,6	1,2	nd
Du 06/06/96 au 12/06/96	4,2	3,5	0,8	0,10	0,03	5,0	1,7	nd
Du 12/06/96 au 19/06/96	15,0	4,3	1,0	0,31	0,10	7,2	2,4	nd
Du 26/06/96 au 03/07/96	5,7	3,7	0,8	nd	nd	5,4	1,8	nd
Du 03/07/96 au 08/07/96	9,9	3,4	0,8	nd	nd	4,2	1,4	nd
Du 08/07/96 au 17/07/96	3,5	2,4	0,6	nd	nd	4,1	1,4	3,6
Du 17/07/96 au 24/07/96	3,0	2,8	0,6	0,13	0,04	1,8	0,6	nd
Du 24/07/96 au 31/07/96	8,4	3,5	0,8	nd	nd	4,2	1,4	6,9
Du 31/07/96 au 19/08/96	3,7	2,4	0,5	nd	nd	2,3	0,8	nd
Du 19/08/96 au 29/08/96	3,4	0,3	0,1	nd	nd	1,9	0,6	3,2
Du 29/08/96 au 04/09/96	6,3	2,5	0,6	nd	nd	4,9	1,6	6,1
Du 04/09/96 au 18/09/96	5,7	2,2	0,5	nd	nd	4,0	1,3	4,6
Du 18/09/96 au 25/09/96	3,6	2,7	0,6	nd	nd	7,4	2,5	5,1
Du 25/09/96 au 07/10/96	22,4	2,9	0,7	0,89	0,29	6,9	2,3	24,0
Du 07/10/96 au 16/10/96	3,7	2,4	0,6	nd	nd	7,9	2,6	3,1
Du 16/10/96 au 29/10/96	2,9	0,5	0,1	nd	nd	2,4	0,8	2,4
Du 29/10/96 au 06/11/96	8,0	1,1	0,3	nd	nd	4,4	1,5	3,5
Du 06/11/96 au 19/11/96	17,3	1,6	0,4	0,44	0,14	7,8	2,6	2,5
Du 19/11/96 au 28/11/96	12,0	4,0	0,9	nd	nd	6,6	2,2	1,6
Du 28/11/96 au 09/12/96	10,5	1,9	0,4	0,38	0,12	7,0	2,3	1,5
Du 09/12/96 au 19/12/96	38,4	1,4	0,3	nd	nd	9,4	3,1	1,6
Du 09/01/97 au 23/01/97	16,3	1,1	0,3	nd	nd	8,0	2,7	1,3
Du 23/01/97 au 17/02/97	8,6	1,0	0,2	nd	nd	5,2	1,7	2,7
Du 17/02/97 au 27/02/97	12,6	0,9	0,2	nd	nd	5,3	1,7	4,2
Du 27/02/97 au 18/03/97	8,3	1,6	0,4	nd	nd	4,9	1,6	nd
Du 18/03/97 au 10/04/97	7,1	1,3	0,3	nd	nd	4,1	1,4	nd
Du 10/04/97 au 23/04/97	5,1	0,7	0,2	nd	nd	4,7	1,6	nd
Du 14/05/97 au 28/05/97	1,7	1,2	0,3	nd	nd	1,9	0,6	nd
Du 28/05/97 au 09/06/97	2,7	1,3	0,3	nd	nd	1,9	0,6	nd
Du 09/06/97 au 01/07/97	3,0	2,6	0,6	nd	nd	2,0	0,7	nd
<i>Moyenne</i>	8,6	2,6	0,6	0,35	0,11	4,9	1,6	4,6
<i>Ecart-type</i>	7,6	2,9	0,7	0,27	0,09	2,1	0,7	5,3
<i>Minimum</i>	1,7	0,3	0,1	0,10	0,03	1,8	0,6	1,3
<i>Maximum</i>	38,4	16,6	3,8	0,89	0,29	9,4	3,1	24,0
<i>Médiane</i>	6,0	2,3	0,5	0,31	0,10	4,8	1,6	3,2
<i>Premier décile</i>	3,0	0,9	0,2	0,12	0,04	1,9	0,6	1,6
<i>Dernier décile</i>	16,4	3,7	0,8	0,62	0,20	7,8	2,6	6,4

FLUX CATIONIQUES

Paris (n = 30) Collecteur ARS 1 000

Période	H ⁺	Na ⁺	NH ₄ ⁺	N-NH ₄	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
Du 29/05/96 au 06/06/96	34,54	3,3	nd	nd	1,4	nd	9,3
Du 06/06/96 au 12/06/96	0,10	1,5	14,4	11,2	1,3	nd	7,0
Du 12/06/96 au 19/06/96	0,03	6,0	5,7	4,4	1,1	nd	11,8
Du 26/06/96 au 03/07/96	0,02	2,6	9,5	7,4	2,0	nd	10,7
Du 03/07/96 au 08/07/96	0,08	3,1	14,2	11,1	nd	nd	7,2
Du 08/07/96 au 17/07/96	0,01	2,1	nd	nd	0,7	nd	8,4
Du 17/07/96 au 24/07/96	0,02	1,3	nd	nd	nd	nd	6,8
Du 24/07/96 au 31/07/96	0,01	4,5	7,0	5,4	3,8	nd	10,5
Du 31/07/96 au 19/08/96	0,04	1,3	nd	nd	0,9	nd	4,3
Du 19/08/96 au 29/08/96	0,03	1,7	nd	nd	0,6	nd	4,2
Du 29/08/96 au 04/09/96	0,19	2,6	5,4	4,2	nd	nd	5,2
Du 04/09/96 au 18/09/96	0,01	2,0	nd	nd	0,4	0,7	5,3
Du 18/09/96 au 25/09/96	0,20	1,7	5,0	3,9	nd	nd	5,8
Du 25/09/96 au 07/10/96	0,02	6,4	25,5	19,8	2,8	0,9	7,7
Du 07/10/96 au 16/10/96	0,10	1,7	8,3	6,5	nd	nd	6,4
Du 16/10/96 au 29/10/96	0,19	1,3	1,6	1,2	nd	nd	2,5
Du 29/10/96 au 06/11/96	0,22	3,4	8,0	6,2	0,7	nd	3,7
Du 06/11/96 au 19/11/96	4,36	2,8	8,9	6,9	0,5	0,8	5,1
Du 19/11/96 au 28/11/96	4,91	5,0	6,6	5,2	1,0	1,1	5,0
Du 28/11/96 au 09/12/96	8,35	4,1	7,7	6,0	0,7	1,0	4,3
Du 09/12/96 au 19/12/96	3,70	3,2	8,2	6,4	1,5	1,0	6,8
Du 09/01/97 au 23/01/97	1,77	5,9	6,9	5,4	0,7	nd	5,3
Du 23/01/97 au 17/02/97	0,04	2,7	1,0	0,7	0,4	0,6	7,4
Du 17/02/97 au 27/02/97	0,06	4,0	8,9	6,9	1,0	1,0	5,6
Du 27/02/97 au 18/03/97	0,08	1,5	2,6	2,0	0,5	nd	5,4
Du 18/03/97 au 10/04/97	0,01	1,9	0,7	0,5	0,7	0,4	5,8
Du 10/04/97 au 23/04/97	0,07	2,2	nd	nd	0,6	nd	9,2
Du 14/05/97 au 28/05/97	0,10	1,1	nd	nd	nd	nd	3,6
Du 28/05/97 au 09/06/97	0,04	1,2	nd	nd	nd	nd	5,6
Du 09/06/97 au 01/07/97	0,11	0,9	nd	nd	nd	nd	3,9
<i>Moyenne</i>	1,98	2,8	7,8	6,1	1,1	0,8	6,3
<i>Ecart-type</i>	6,45	1,6	5,6	4,3	0,8	0,2	2,3
<i>Minimum</i>	0,01	0,9	0,7	0,5	0,4	0,4	2,5
<i>Maximum</i>	34,54	6,4	25,5	19,8	3,8	1,1	11,8
<i>Médiane</i>	0,08	2,4	7,4	5,7	0,7	0,9	5,7
<i>Premier décile</i>	0,01	1,3	1,5	1,2	0,5	0,6	3,9
<i>Dernier décile</i>	4,42	5,1	14,2	11,1	2,0	1,0	9,4

**Annexe II.9 : Flux atmosphériques secs, humides et totaux des anions
et des cations majeurs à Paris et Fontainebleau**
(valeurs en $\mu\text{mole.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$)

FLUX ATMOSPHERIQUES DE DEPOSITION SECHE

Paris : anions majeurs (n = 30) ; Collecteur ARS 1 000

Période	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	N-NO ₃	HPO ₄ ²⁻	P-HPO ₄	SO ₄ ²⁻	S-SO ₄	HCO ₃ ⁻
Du 29/05/96 au 06/06/96	83	242	55	3,3	1,1	52	17	nd
Du 06/06/96 au 12/06/96	67	57	13	1,7	0,5	80	27	nd
Du 12/06/96 au 19/06/96	223	64	14	4,6	1,5	107	36	nd
Du 26/06/96 au 03/07/96	86	56	13	nd	nd	81	27	nd
Du 03/07/96 au 08/07/96	150	51	11	nd	nd	63	21	nd
Du 08/07/96 au 17/07/96	53	37	8	nd	nd	62	21	54
Du 17/07/96 au 24/07/96	49	45	10	2,2	0,7	29	10	nd
Du 24/07/96 au 31/07/96	124	52	12	nd	nd	62	21	102
Du 31/07/96 au 19/08/96	56	36	8	nd	nd	35	12	nd
Du 19/08/96 au 29/08/96	53	4	1	nd	nd	30	10	51
Du 29/08/96 au 04/09/96	93	36	8	nd	nd	72	24	89
Du 04/09/96 au 18/09/96	88	34	8	nd	nd	62	21	71
Du 18/09/96 au 25/09/96	55	41	9	nd	nd	113	38	79
Du 25/09/96 au 07/10/96	321	42	9	12,7	4,1	100	33	344
Du 07/10/96 au 16/10/96	58	38	9	nd	nd	124	41	48
Du 16/10/96 au 29/10/96	45	8	2	nd	nd	36	12	37
Du 29/10/96 au 06/11/96	126	18	4	nd	nd	69	23	55
Du 06/11/96 au 19/11/96	261	24	5	6,7	2,2	118	39	37
Du 19/11/96 au 28/11/96	176	59	13	nd	nd	97	32	23
Du 28/11/96 au 09/12/96	157	28	6	5,6	1,8	105	35	22
Du 09/12/96 au 19/12/96	554	20	5	nd	nd	136	45	23
Du 09/01/97 au 23/01/97	252	18	4	nd	nd	124	41	20
Du 23/01/97 au 17/02/97	134	16	4	nd	nd	81	27	42
Du 17/02/97 au 27/02/97	201	14	3	nd	nd	84	28	67
Du 27/02/97 au 18/03/97	125	24	5	nd	nd	75	25	nd
Du 18/03/97 au 10/04/97	110	20	4	nd	nd	64	21	nd
Du 10/04/97 au 23/04/97	75	10	2	nd	nd	69	23	nd
Du 14/05/97 au 28/05/97	26	19	4	nd	nd	30	10	nd
Du 28/05/97 au 09/06/97	42	20	5	nd	nd	29	10	nd
Du 09/06/97 au 01/07/97	44	39	9	nd	nd	30	10	nd
<i>Moyenne</i>	130	39	9	5,3	1,7	74	25	68
<i>Ecart-type</i>	110	42	9	3,7	1,2	32	11	75
<i>Minimum</i>	26	4	1	1,7	0,5	29	10	20
<i>Maximum</i>	554	242	55	12,7	4,1	136	45	344
<i>Médiane</i>	91	35	8	4,6	1,5	71	24	51
<i>Premier décile</i>	45	14	3	2,0	0,6	30	10	23
<i>Dernier décile</i>	253	57	13	9,1	3,0	119	39	94

Paris : cations majeurs (n = 30) ; Collecteur ARS 1 000

Période	H ⁺	Na ⁺	NH ₄ ⁺	N-NH ₄	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
Du 29/05/96 au 06/06/96	502,1	48	nd	nd	20	nd	135
Du 06/06/96 au 12/06/96	1,6	24	230	179	20	nd	112
Du 12/06/96 au 19/06/96	0,4	89	85	66	16	nd	175
Du 26/06/96 au 03/07/96	0,3	39	144	112	30	nd	162
Du 03/07/96 au 08/07/96	1,2	47	216	168	nd	nd	109
Du 08/07/96 au 17/07/96	0,1	32	nd	nd	10	nd	128
Du 17/07/96 au 24/07/96	0,3	21	nd	nd	nd	nd	111
Du 24/07/96 au 31/07/96	0,1	66	104	81	56	nd	157
Du 31/07/96 au 19/08/96	0,5	19	nd	nd	13	nd	65
Du 19/08/96 au 29/08/96	0,4	27	nd	nd	10	nd	66
Du 29/08/96 au 04/09/96	2,8	38	79	62	nd	nd	77
Du 04/09/96 au 18/09/96	0,2	31	nd	nd	7	11	82
Du 18/09/96 au 25/09/96	3,1	26	76	59	nd	nd	90
Du 25/09/96 au 07/10/96	0,4	92	365	284	40	13	110
Du 07/10/96 au 16/10/96	1,5	27	129	100	nd	nd	100
Du 16/10/96 au 29/10/96	3,0	20	24	18	nd	nd	38
Du 29/10/96 au 06/11/96	3,6	54	126	98	11	nd	58
Du 06/11/96 au 19/11/96	65,9	43	135	105	7	12	78
Du 19/11/96 au 28/11/96	71,8	73	97	76	14	16	73
Du 28/11/96 au 09/12/96	124,4	62	115	90	10	15	64
Du 09/12/96 au 19/12/96	53,5	46	119	92	22	15	99
Du 09/01/97 au 23/01/97	27,3	91	107	83	10	nd	83
Du 23/01/97 au 17/02/97	0,7	42	15	12	7	10	116
Du 17/02/97 au 27/02/97	0,9	63	141	110	17	16	90
Du 27/02/97 au 18/03/97	1,3	22	39	31	8	nd	81
Du 18/03/97 au 10/04/97	0,1	29	11	8	10	6	90
Du 10/04/97 au 23/04/97	1,0	32	nd	nd	9	nd	135
Du 14/05/97 au 28/05/97	1,6	17	nd	nd	nd	nd	57
Du 28/05/97 au 09/06/97	0,7	18	nd	nd	nd	nd	89
Du 09/06/97 au 01/07/97	1,7	13	nd	nd	nd	nd	59
<i>Moyenne</i>	29,1	42	118	92	17	13	96
<i>Ecart-type</i>	93,8	23	82	64	12	3	33
<i>Minimum</i>	0,1	13	11	8	7	6	38
<i>Maximum</i>	502,1	92	365	284	56	16	175
<i>Médiane</i>	1,3	35	111	87	11	13	90
<i>Premier décile</i>	0,2	19	23	17	7	9	59
<i>Dernier décile</i>	66,5	75	217	169	30	16	137

FLUX ATMOSPHERIQUES DE DEPOSITION HUMIDE

Paris : anions majeurs (n = 21) ; Collecteur ARS 1 000

Période	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	N-NO ₃	HPO ₄ ²⁻	P-HPO ₄	SO ₄ ²⁻	S-SO ₄	HCO ₃ ⁻
Du 21/05/96 au 29/05/96	67	27	6	6,5	2,1	19	6	nd
Du 06/06/96 au 12/06/96	46	61	14	2,5	0,8	23	8	nd
Du 12/06/96 au 19/06/96	210	51	11	1,4	0,5	34	11	nd
Du 26/06/96 au 03/07/96	16	20	5	0,4	0,1	4	1	nd
Du 03/07/96 au 08/07/96	166	96	22	18,1	5,8	68	23	nd
Du 31/07/96 au 19/08/96	74	25	6	nd	nd	23	8	176
Du 19/08/96 au 29/08/96	87	50	11	nd	nd	22	7	83
Du 18/09/96 au 25/09/96	105	75	17	nd	nd	97	32	155
Du 25/09/96 au 07/10/96	51	47	11	nd	nd	54	18	51
Du 16/10/96 au 29/10/96	43	6	1	nd	nd	14	5	24
Du 29/10/96 au 06/11/96	62	8	2	nd	nd	21	7	50
Du 06/11/96 au 19/11/96	52	1	0	nd	nd	3	1	4
Du 19/11/96 au 28/11/96	176	34	8	nd	nd	54	18	122
Du 28/11/96 au 09/12/96	99	26	6	nd	nd	34	11	55
Du 09/12/96 au 19/12/96	31	19	4	nd	nd	24	8	30
Du 19/12/96 au 09/01/97	13	11	3	nd	nd	8	3	22
Du 23/01/97 au 17/02/97	70	14	3	nd	nd	21	7	79
Du 17/02/97 au 27/02/97	156	44	10	nd	nd	28	9	217
Du 14/05/97 au 28/05/97	79	76	17	nd	nd	66	22	221
Du 28/05/97 au 09/06/97	56	233	53	nd	nd	43	14	127
Du 09/06/97 au 01/07/97	87	72	16	nd	nd	68	23	327
<i>Moyenne</i>	83	47	11	5,8	1,9	35	12	109
<i>Ecart-type</i>	53	50	11	7,3	2,3	25	8	90
<i>Minimum</i>	13	1	0	0,4	0,1	3	1	4
<i>Maximum</i>	210	233	53	18,1	5,8	97	32	327
<i>Médiane</i>	70	34	8	2,5	0,8	24	8	81
<i>Premier décile</i>	31	8	2	0,8	0,3	8	3	23
<i>Dernier décile</i>	166	76	17	13,5	4,3	68	23	219

Fontainebleau : anions majeurs (n = 15) ; Collecteur APS (mesures faites par l'ONF)

Période	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	N-NO ₃	HPO ₄ ²⁻	P-HPO ₄	SO ₄ ²⁻	S-SO ₄	HCO ₃ ⁻
Du 11/09/96 au 09/10/96	33	63	14	nd	nd	36	12	nd
Du 09/10/96 au 06/11/96	37	27	6	nd	nd	17	6	nd
Du 06/11/96 au 04/12/96	153	66	15	nd	nd	40	13	nd
Du 04/12/96 au 01/01/97	13	45	10	nd	nd	23	8	nd
Du 01/01/97 au 29/01/97	21	13	3	nd	nd	12	4	nd
Du 29/01/97 au 26/02/97	108	27	6	nd	nd	18	6	nd
Du 26/02/97 au 26/03/97	37	26	6	nd	nd	18	6	nd
Du 23/04/97 au 21/05/97	41	67	15	nd	nd	40	13	nd
Du 21/05/97 au 18/06/97	12	85	19	nd	nd	37	12	nd
Du 18/06/97 au 16/07/97	22	59	13	nd	nd	27	9	nd
Du 16/07/97 au 13/08/97	14	93	21	nd	nd	38	13	nd
Du 13/08/97 au 10/09/97	10	24	6	nd	nd	14	5	nd
Du 10/09/97 au 08/10/97	5	18	4	nd	nd	16	5	nd
Du 08/10/97 au 05/11/97	24	19	4	nd	nd	11	4	nd
Du 05/11/97 au 03/12/97	47	38	9	nd	nd	19	6	nd
<i>Moyenne</i>	38	45	10	nd	nd	24	8	nd
<i>Ecart-type</i>	40	26	6	nd	nd	11	4	nd
<i>Minimum</i>	5	13	3	nd	nd	11	4	nd
<i>Maximum</i>	153	93	21	nd	nd	40	13	nd
<i>Médiane</i>	24	38	9	nd	nd	19	6	nd
<i>Premier décile</i>	11	18	4	nd	nd	13	4	nd
<i>Dernier décile</i>	84	78	17	nd	nd	39	13	nd

Paris : cations majeurs (n = 21) ; Collecteur ARS 1 000

Période	H ⁺	Na ⁺	NH ₄ ⁺	N-NH ₄	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
Du 21/05/96 au 29/05/96	5,7	46	nd	nd	nd	nd	28
Du 06/06/96 au 12/06/96	33,8	35	86	67	5	nd	17
Du 12/06/96 au 19/06/96	2,4	106	21	16	11	nd	29
Du 26/06/96 au 03/07/96	0,0	13	21	17	3	nd	3
Du 03/07/96 au 08/07/96	54,2	82	181	141	nd	nd	41
Du 31/07/96 au 19/08/96	7,0	38	37	29	17	nd	22
Du 19/08/96 au 29/08/96	6,6	45	115	90	27	nd	26
Du 18/09/96 au 25/09/96	122,7	84	172	134	nd	nd	29
Du 25/09/96 au 07/10/96	40,0	30	63	49	nd	nd	19
Du 16/10/96 au 29/10/96	18,9	22	93	72	nd	nd	19
Du 29/10/96 au 06/11/96	78,3	35	48	38	nd	nd	22
Du 06/11/96 au 19/11/96	80,5	10	45	35	29	nd	20
Du 19/11/96 au 28/11/96	76,7	73	68	53	nd	nd	46
Du 28/11/96 au 09/12/96	172,0	45	68	53	nd	nd	14
Du 09/12/96 au 19/12/96	94,6	15	42	32	nd	nd	15
Du 19/12/96 au 09/01/97	34,6	9	20	15	3	nd	4
Du 23/01/97 au 17/02/97	99,1	24	110	86	nd	nd	17
Du 17/02/97 au 27/02/97	85,8	77	60	47	nd	nd	34
Du 14/05/97 au 28/05/97	219,3	48	138	107	nd	nd	48
Du 28/05/97 au 09/06/97	158,5	48	202	157	20	nd	83
Du 09/06/97 au 01/07/97	204,6	71	181	141	nd	nd	41
<i>Moyenne</i>	76,0	46	89	69	14	nd	27
<i>Ecart-type</i>	67,3	27	59	46	10	nd	18
<i>Minimum</i>	0,0	9	20	15	3	nd	3
<i>Maximum</i>	219,3	106	202	157	29	nd	83
<i>Médiane</i>	76,7	45	68	53	14	nd	22
<i>Premier décile</i>	5,7	13	21	17	3	nd	14
<i>Dernier décile</i>	172,0	82	181	141	28	nd	46

Fontainebleau : cations majeurs (n = 15) ; Collecteur APS (mesures faites par l'ONF)

Période	H ⁺	Na ⁺	NH ₄ ⁺	N-NH ₄	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
<i>Du 11/09/96 au 09/10/96</i>	48,5	22	68	53	2	3	12
<i>Du 09/10/96 au 06/11/96</i>	10,6	30	39	31	6	3	10
<i>Du 06/11/96 au 04/12/96</i>	62,0	132	46	36	12	13	13
<i>Du 04/12/96 au 01/01/97</i>	27,0	11	48	37	2	nd	8
<i>Du 01/01/97 au 29/01/97</i>	0,1	21	17	13	4	3	29
<i>Du 29/01/97 au 26/02/97</i>	5,2	96	79	61	9	26	41
<i>Du 26/02/97 au 26/03/97</i>	0,2	34	54	42	4	5	18
<i>Du 23/04/97 au 21/05/97</i>	19,3	28	85	66	8	nd	18
<i>Du 21/05/97 au 18/06/97</i>	45,9	12	107	83	4	nd	20
<i>Du 18/06/97 au 16/07/97</i>	45,4	17	54	42	2	nd	5
<i>Du 16/07/97 au 13/08/97</i>	17,4	3	126	98	9	nd	22
<i>Du 13/08/97 au 10/09/97</i>	11,3	9	30	23	2	nd	9
<i>Du 10/09/97 au 08/10/97</i>	9,2	4	31	24	1	nd	4
<i>Du 08/10/97 au 05/11/97</i>	5,0	21	47	36	2	3	6
<i>Du 05/11/97 au 03/12/97</i>	34,2	39	29	23	nd	3	5
<i>Moyenne</i>	22,8	32	57	45	5	7	15
<i>Ecart-type</i>	19,9	36	31	24	3	8	10
<i>Minimum</i>	0,1	3	17	13	1	3	4
<i>Maximum</i>	62,0	132	126	98	12	26	41
<i>Médiane</i>	17,4	21	48	37	4	3	12
<i>Premier décile</i>	2,1	6	29	23	2	3	5
<i>Dernier décile</i>	47,5	73	98	76	9	17	26

FLUX ATMOSPHERIQUES DE DEPOSITION TOTALE

Paris : anions majeurs (n = 26) ; Collecteur ARS 1 000

Période	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	N-NO ₃	HPO ₄ ²⁻	P-HPO ₄	SO ₄ ²⁻	S-SO ₄	HCO ₃ ⁻
Du 29/05/96 au 06/06/96	83	242	55	3,3	1,1	52	17	nd
Du 06/06/96 au 12/06/96	113	118	27	4,1	1,3	102	34	nd
Du 12/06/96 au 19/06/96	433	115	25	6,0	2,0	141	47	nd
Du 26/06/96 au 03/07/96	102	77	17	0,4	0,1	84	28	nd
Du 03/07/96 au 08/07/96	316	147	33	18,1	5,8	131	44	nd
Du 08/07/96 au 17/07/96	53	37	8	nd	nd	62	21	54
Du 17/07/96 au 24/07/96	49	45	10	2,2	0,7	29	10	nd
Du 24/07/96 au 31/07/96	124	52	12	nd	nd	62	21	102
Du 31/07/96 au 19/08/96	130	61	14	nd	nd	58	19	nd
Du 19/08/96 au 29/08/96	140	54	12	nd	nd	52	17	134
Du 04/09/96 au 18/09/96	88	34	8	nd	nd	62	21	71
Du 18/09/96 au 25/09/96	160	116	26	nd	nd	210	70	234
Du 25/09/96 au 07/10/96	372	89	20	nd	nd	154	51	394
Du 16/10/96 au 29/10/96	88	14	3	nd	nd	50	17	61
Du 29/10/96 au 06/11/96	188	26	6	nd	nd	90	30	105
Du 06/11/96 au 19/11/96	313	25	6	nd	nd	121	40	41
Du 19/11/96 au 28/11/96	352	93	21	nd	nd	151	50	145
Du 28/11/96 au 09/12/96	256	54	12	nd	nd	139	46	76
Du 09/12/96 au 19/12/96	586	40	9	nd	nd	160	53	53
Du 23/01/97 au 17/02/97	204	30	7	nd	nd	101	34	121
Du 17/02/97 au 27/02/97	357	58	13	nd	nd	112	37	284
Du 18/03/97 au 10/04/97	110	20	4	nd	nd	64	21	nd
Du 10/04/97 au 23/04/97	75	10	2	nd	nd	69	23	nd
Du 14/05/97 au 28/05/97	106	95	21	nd	nd	97	32	nd
Du 28/05/97 au 09/06/97	99	253	57	nd	nd	72	24	nd
Du 09/06/97 au 01/07/97	132	112	25	nd	nd	98	33	nd
<i>Moyenne</i>	193	78	17	5,7	1,8	97	32	134
<i>Ecart-type</i>	137	62	14	6,4	2,0	44	14	102
<i>Minimum</i>	49	10	2	0,4	0,1	29	10	41
<i>Maximum</i>	586	253	57	18,1	5,8	210	70	394
<i>Médiane</i>	131	56	13	3,7	1,2	94	31	104
<i>Premier décile</i>	79	23	5	1,3	0,4	52	17	53
<i>Dernier décile</i>	365	133	30	12,1	3,9	153	51	269

Fontainebleau : anions majeurs (n = 15) ; Jauges d'Owen (mesures faites par l'ONF)

Période	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	N-NO ₃	HPO ₄ ²⁻	P-HPO ₄	SO ₄ ²⁻	S-SO ₄	HCO ₃ ⁻
Du 11/09/96 au 09/10/96	35	66	15	nd	nd	38	13	nd
Du 09/10/96 au 06/11/96	50	33	7	nd	nd	24	8	nd
Du 06/11/96 au 04/12/96	158	71	16	nd	nd	40	13	nd
Du 04/12/96 au 01/01/97	20	46	10	nd	nd	22	7	nd
Du 01/01/97 au 29/01/97	49	56	13	nd	nd	44	15	nd
Du 29/01/97 au 26/02/97	133	34	8	nd	nd	24	8	nd
Du 26/02/97 au 26/03/97	45	31	7	nd	nd	21	7	nd
Du 23/04/97 au 21/05/97	51	76	17	nd	nd	45	15	nd
Du 21/05/97 au 18/06/97	14	87	20	nd	nd	38	13	nd
Du 18/06/97 au 16/07/97	31	61	14	nd	nd	31	10	nd
Du 16/07/97 au 13/08/97	19	93	21	nd	nd	40	13	nd
Du 13/08/97 au 10/09/97	24	32	7	nd	nd	17	6	nd
Du 10/09/97 au 08/10/97	9	23	5	nd	nd	18	6	nd
Du 08/10/97 au 05/11/97	43	21	5	nd	nd	14	5	nd
Du 05/11/97 au 03/12/97	86	53	12	nd	nd	30	10	nd
<i>Moyenne</i>	51	52	12	nd	nd	30	10	nd
<i>Ecart-type</i>	43	23	5	nd	nd	10	3	nd
<i>Minimum</i>	9	21	5	nd	nd	14	5	nd
<i>Maximum</i>	158	93	21	nd	nd	45	15	nd
<i>Médiane</i>	43	53	12	nd	nd	30	10	nd
<i>Premier décile</i>	16	26	6	nd	nd	17	6	nd
<i>Dernier décile</i>	114	83	19	nd	nd	42	14	nd

Paris : cations majeurs (n = 26) ; Collecteur ARS 1 000

Période	H ⁺	Na ⁺	NH ₄ ⁺	N-NH ₄	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
Du 29/05/96 au 06/06/96	502,1	48	nd	nd	20	nd	135
Du 06/06/96 au 12/06/96	35,4	59	317	246	26	nd	128
Du 12/06/96 au 19/06/96	2,8	195	106	82	27	nd	204
Du 26/06/96 au 03/07/96	0,3	53	165	128	33	nd	165
Du 03/07/96 au 08/07/96	55,4	130	396	308	nd	nd	150
Du 08/07/96 au 17/07/96	0,1	32	nd	nd	10	nd	128
Du 17/07/96 au 24/07/96	0,3	21	nd	nd	nd	nd	111
Du 24/07/96 au 31/07/96	0,1	66	104	81	56	nd	157
Du 31/07/96 au 19/08/96	7,5	57	nd	nd	30	nd	87
Du 19/08/96 au 29/08/96	7,0	72	nd	nd	37	nd	91
Du 04/09/96 au 18/09/96	0,2	31	nd	nd	7	11	82
Du 18/09/96 au 25/09/96	125,8	110	249	193	nd	nd	119
Du 25/09/96 au 07/10/96	40,4	122	429	333	nd	nd	129
Du 16/10/96 au 29/10/96	20,4	42	117	91	nd	nd	58
Du 29/10/96 au 06/11/96	81,9	89	175	136	nd	nd	80
Du 06/11/96 au 19/11/96	146,4	53	179	140	36	nd	98
Du 19/11/96 au 28/11/96	148,5	146	165	128	nd	nd	119
Du 28/11/96 au 09/12/96	296,4	106	183	143	nd	nd	78
Du 09/12/96 au 19/12/96	148,1	61	161	125	nd	nd	114
Du 23/01/97 au 17/02/97	99,8	66	125	97	nd	nd	133
Du 17/02/97 au 27/02/97	86,7	140	201	157	nd	nd	124
Du 18/03/97 au 10/04/97	0,1	29	11	8	10	6	90
Du 10/04/97 au 23/04/97	1,0	32	nd	nd	9	nd	135
Du 14/05/97 au 28/05/97	220,9	65	nd	nd	nd	nd	105
Du 28/05/97 au 09/06/97	159,2	67	nd	nd	nd	nd	172
Du 09/06/97 au 01/07/97	206,3	84	nd	nd	nd	nd	100
<i>Moyenne</i>	92,0	76	193	150	25	9	119
<i>Ecart-type</i>	118,0	43	109	85	15	4	33
<i>Minimum</i>	0,1	21	11	8	7	6	58
<i>Maximum</i>	502,1	195	429	333	56	11	204
<i>Médiane</i>	47,9	66	170	132	27	9	119
<i>Premier décile</i>	0,2	32	105	82	9	7	81
<i>Dernier décile</i>	213,6	135	357	277	37	11	161

Fontainebleau : cations majeurs (n = 15) ; Jauges d'Owen (mesures faites par l'ONF)

Période	H ⁺	Na ⁺	NH ₄ ⁺	N-NH ₄	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
<i>Du 11/09/96 au 09/10/96</i>	48,5	25	80	62	4	4	17
<i>Du 09/10/96 au 06/11/96</i>	10,6	38	39	31	26	4	16
<i>Du 06/11/96 au 04/12/96</i>	62,0	136	40	31	17	13	13
<i>Du 04/12/96 au 01/01/97</i>	27,0	16	51	40	8	nd	11
<i>Du 01/01/97 au 29/01/97</i>	0,1	46	59	46	10	5	63
<i>Du 29/01/97 au 26/02/97</i>	5,2	119	89	69	10	25	55
<i>Du 26/02/97 au 26/03/97</i>	0,2	43	53	41	7	6	23
<i>Du 23/04/97 au 21/05/97</i>	19,3	37	67	52	15	nd	25
<i>Du 21/05/97 au 18/06/97</i>	45,9	14	119	93	10	nd	30
<i>Du 18/06/97 au 16/07/97</i>	45,4	22	63	49	8	nd	10
<i>Du 16/07/97 au 13/08/97</i>	17,4	4	126	98	16	nd	35
<i>Du 13/08/97 au 10/09/97</i>	11,3	18	24	19	10	2	26
<i>Du 10/09/97 au 08/10/97</i>	9,2	7	20	15	3	nd	11
<i>Du 08/10/97 au 05/11/97</i>	5,0	36	5	4	4	3	10
<i>Du 05/11/97 au 03/12/97</i>	34,2	75	53	41	6	7	10
<i>Moyenne</i>	22,8	42	59	46	10	8	24
<i>Ecart-type</i>	19,9	39	34	26	6	7	16
<i>Minimum</i>	0,1	4	5	4	3	2	10
<i>Maximum</i>	62,0	136	126	98	26	25	63
<i>Médiane</i>	17,4	36	53	41	10	5	17
<i>Premier décile</i>	2,1	10	22	17	4	3	10
<i>Dernier décile</i>	47,5	101	107	83	17	15	47

Annexe II.10 : Granulométrie fine des particules contenues dans les retombées atmosphériques sèches et humides : valeurs des d_{10} , d_{25} , d_{50} , d_{75} et d_{90} des échantillons récoltés à Paris (valeurs en μm)

Retombées sèches (n = 25) ; Collecteur ARS 1 000

Période	d_{10}	d_{25}	d_{50}	d_{75}	d_{90}
Du 08/07/96 au 17/07/97	4,8	11,1	18,6	26,8	34,6
Du 17/07/96 au 24/07/96	2,9	4,2	10,9	19,4	29,3
Du 24/07/96 au 31/07/96	3,3	6,0	11,7	25,0	40,9
Du 31/07/96 au 19/08/96	3,0	4,9	12,0	17,5	27,1
Du 19/08/96 au 29/08/96	3,0	4,2	8,7	11,5	25,6
Du 29/08/96 au 04/09/96	3,7	7,4	16,7	32,8	40,9
Du 04/09/96 au 18/09/96	3,4	6,5	13,5	22,0	30,4
Du 18/09/96 au 25/09/96	3,7	8,1	17,6	30,0	39,7
Du 25/09/96 au 07/10/96	3,5	7,1	13,4	19,3	26,3
Du 07/10/96 au 16/10/96	3,3	6,8	18,2	33,9	45,8
Du 16/10/96 au 29/10/96	3,0	4,7	10,6	21,8	31,7
Du 29/10/96 au 06/11/96	3,7	7,9	15,6	27,6	41,6
Du 06/11/96 au 19/11/96	4,1	8,9	15,7	30,4	59,9
Du 19/11/96 au 28/11/96	2,9	4,3	10,2	21,9	29,4
Du 28/11/96 au 09/12/96	4,3	10,1	18,9	28,4	41,0
Du 09/12/96 au 19/12/96	3,8	6,7	14,1	25,3	38,9
Du 09/01/97 au 23/01/97	3,1	5,3	12,5	20,8	27,9
Du 23/01/97 au 17/02/97	3,9	7,5	15,1	25,3	37,5
Du 17/02/97 au 27/02/97	3,6	9,0	18,0	24,1	35,4
Du 27/02/97 au 18/03/97	4,6	9,3	18,6	28,2	40,8
Du 18/03/97 au 10/04/97	4,0	10,0	17,7	24,8	35,5
Du 10/04/97 au 23/04/97	4,1	8,7	14,8	22,6	31,2
Du 14/05/97 au 28/05/97	4,3	9,3	18,4	31,2	38,9
Du 28/05/97 au 09/06/97	5,2	11,4	19,9	32,9	44,9
Du 09/06/97 au 01/07/97	3,9	8,9	17,1	26,0	31,8
<i>Moyenne</i>	3,7	7,5	15,1	25,2	36,3
<i>Ecart-type</i>	0,6	2,2	3,2	5,3	7,7
<i>Minimum</i>	2,9	4,2	8,7	11,5	25,6
<i>Maximum</i>	5,2	11,4	19,9	33,9	59,9
<i>Médiane</i>	3,7	7,5	15,6	25,3	35,5
<i>Premier décile</i>	3,0	4,5	10,7	19,3	27,4
<i>Dernier décile</i>	4,5	10,1	18,6	32,2	43,6

Retombées humides (n = 16) ; Collecteur ARS 1 000

Période	d₁₀	d₂₅	d₅₀	d₇₅	d₉₀
<i>Du 31/07/96 au 19/08/96</i>	2,4	3,2	5,7	10,2	15,3
<i>Du 19/08/96 au 29/08/96</i>	2,3	2,9	4,6	9,8	20,0
<i>Du 18/09/96 au 25/09/96</i>	2,3	3,0	4,6	8,3	14,4
<i>Du 25/09/96 au 07/10/96</i>	2,7	4,6	13,3	30,2	39,3
<i>Du 07/10/96 au 16/10/96</i>	3,1	4,8	10,3	24,0	47,5
<i>Du 16/10/96 au 29/10/96</i>	3,0	5,3	12,0	20,2	26,3
<i>Du 29/10/96 au 06/11/96</i>	2,4	3,2	5,8	14,6	22,7
<i>Du 06/11/96 au 19/11/96</i>	2,5	3,6	6,5	15,1	27,9
<i>Du 19/11/96 au 28/11/96</i>	2,5	3,7	7,0	16,6	30,5
<i>Du 28/11/96 au 09/12/96</i>	2,4	3,2	5,1	12,0	18,4
<i>Du 09/12/96 au 19/12/96</i>	2,7	4,1	7,5	16,3	23,1
<i>Du 19/12/96 au 09/01/97</i>	3,2	4,5	6,9	13,7	25,6
<i>Du 23/01/97 au 17/02/97</i>	2,5	3,5	7,0	15,7	21,2
<i>Du 17/02/97 au 27/02/97</i>	3,4	6,1	10,3	19,0	24,8
<i>Du 14/05/97 au 28/05/97</i>	2,5	3,5	7,2	20,8	31,5
<i>Du 09/06/97 au 01/07/97</i>	2,4	3,3	6,4	14,7	31,5
<i>Moyenne</i>	2,6	3,9	7,5	16,3	26,3
<i>Ecart-type</i>	0,3	0,9	2,6	5,6	8,6
<i>Minimum</i>	2,3	2,9	4,6	8,3	14,4
<i>Maximum</i>	3,4	6,1	13,3	30,2	47,5
<i>Médiane</i>	2,5	3,6	7,0	15,4	25,2
<i>Premier décile</i>	2,4	3,1	4,9	10,0	16,9
<i>Dernier décile</i>	3,2	5,1	11,2	22,4	35,4



TRANSFERT ET EVOLUTION GEOCHIMIQUE DE LA POLLUTION METALLIQUE EN BASSIN VERSANT URBAIN



Plan du mémoire



Introduction



Chapitre I: Contexte expérimental et validation des méthodes analytiques



Chapitre II: Retombées atmosphériques de métaux traces et d'ions majeurs en région parisienne



Chapitre III: Dépôts de rue



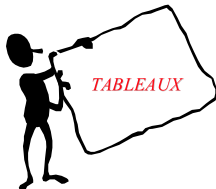
Chapitre IV: Eaux de ruissellement urbaines et eaux transitant à l'exutoire d'un réseau d'assainissement unitaire



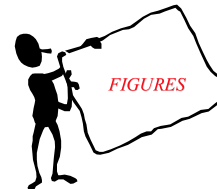
Chapitre V: Origines de la pollution métallique en milieu urbain et transfert des métaux traces en réseau d'assainissement unitaire



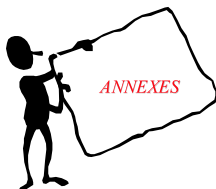
Conclusion générale et perspectives



Liste des Tableaux



Liste des Figures



Liste des Annexes



Publications

ANNEXES DU CHAPITRE III

Dépôts de rue

Annexe III.1 : Teneurs en Cadmium, en Cuivre, en Plomb et en Zinc dans les 3 dépôts de rues prélevés lors des échantillonnages du 12 et du 19 Juin 1997 sur la rue de Béarn à Paris (valeurs en mg.kg⁻¹ m.s.)

ECHANTILLONNAGE DU 12 JUIN 1997

Cadmium

<i>Echantillon</i>	Trottoir			Caniveau			Chaussée		
	< 100 μm	> 100 μm	<i>Total</i>	< 100 μm	> 100 μm	<i>Total</i>	< 100 μm	> 100 μm	<i>Total</i>
1	4,2	2,1	3,5	4,7	1,0	1,9	4,6	1,6	4,0
2	3,5	0,8	3,4	3,4	0,7	2,3	4,2	0,5	2,7
3	3,3	0,4	2,9	3,6	1,5	2,4	4,1	0,4	3,0
4	4,9	0,7	4,4	3,0	0,5	1,1	2,6	0,6	2,3
5	4,9	1,0	3,4	3,2	1,0	1,7	2,5	0,4	2,1
6	7,2	0,5	4,7	3,1	0,8	2,3	2,7	0,4	2,1
<i>Moyenne</i>	4,7	0,9	3,7	3,5	1,0	2,3	3,5	0,7	2,7
<i>Ecart-type</i>	1,4	0,6	0,7	0,6	0,4	1,0	0,9	0,5	0,7
<i>Minimum</i>	3,3	0,4	2,9	3,0	0,5	1,1	2,5	0,4	2,1
<i>Maximum</i>	7,2	2,1	4,7	4,7	1,5	2,4	4,6	1,6	4,0
<i>Médiane</i>	4,6	0,8	3,5	3,3	0,9	2,1	3,4	0,5	2,5
<i>Premier décile</i>	3,4	0,5	3,2	3,1	0,6	1,4	2,6	0,4	2,1
<i>Dernier décile</i>	6,1	1,6	4,6	4,2	1,3	2,4	4,4	1,1	3,5

Cuivre

<i>Echantillon</i>	Trottoir			Caniveau			Chaussée		
	< 100 μm	> 100 μm	<i>Total</i>	< 100 μm	> 100 μm	<i>Total</i>	< 100 μm	> 100 μm	<i>Total</i>
1	272	3 676	2 138	292	205	227	62	629	210
2	307	298	332	248	232	246	91	370	223
3	344	807	538	79	2 580	1 623	77	434	195
4	921	631	834	68	203	171	77	210	110
5	1 729	765	1 290	55	169	136	71	167	85
6	150	159	167	41	232	115	53	176	109
<i>Moyenne</i>	621	1 056	883	92	674	417	70	331	155
<i>Ecart-type</i>	606	1 309	732	77	949	593	13	182	60
<i>Minimum</i>	150	159	167	41	169	115	53	167	85
<i>Maximum</i>	1 729	3 676	2 138	292	2 580	1 623	91	629	223
<i>Médiane</i>	326	698	686	74	219	199	69	290	153
<i>Premier décile</i>	211	229	250	48	186	126	58	172	97
<i>Dernier décile</i>	1 325	2 242	1 714	270	1 406	935	84	532	217

Plomb

<i>Echantillon</i>	Trottoir			Caniveau			Chaussée		
	<i>< 100 μm</i>	<i>> 100 μm</i>	<i>Total</i>	<i>< 100 μm</i>	<i>> 100 μm</i>	<i>Total</i>	<i>< 100 μm</i>	<i>> 100 μm</i>	<i>Total</i>
1	375	1 322	898	1 166	1 332	1 294	585	1 271	770
2	767	1 050	864	501	558	529	1 458	1 193	1 347
3	319	20 214	7 675	1 497	3 660	2 830	2 145	4 821	2 976
4	3 126	4 673	3 683	2 119	4 236	3 721	929	1 547	1 066
5	2 785	2 474	2 639	3 466	6 279	5 430	1 262	1 194	1 250
6	2 922	3 528	3 216	3 008	13 118	6 819	1 082	1 015	1 070
<i>Moyenne</i>	1 716	5 544	3 163	1 863	4 854	3 350	1 244	1 840	1 413
<i>Ecart-type</i>	1 359	7 314	2 503	1 230	4 548	2 505	532	1 471	791
<i>Minimum</i>	319	1 050	864	501	558	529	585	1 015	770
<i>Maximum</i>	3 126	20 214	7 675	3 008	13 118	6 819	2 145	4 821	2 976
<i>Médiane</i>	1 776	3 001	2 928	1 808	3 948	3 276	1 172	1 233	1 160
<i>Premier décile</i>	347	1 186	881	834	945	912	757	1 104	918
<i>Dernier décile</i>	3 024	12 444	5 679	3 237	9 699	6 125	1 802	3 184	2 162

Zinc

<i>Echantillon</i>	Trottoir			Caniveau			Chaussée		
	<i>< 100 μm</i>	<i>> 100 μm</i>	<i>Total</i>	<i>< 100 μm</i>	<i>> 100 μm</i>	<i>Total</i>	<i>< 100 μm</i>	<i>> 100 μm</i>	<i>Total</i>
1	4 199	2 715	4 344	4 176	1 675	2 302	2 279	2 975	2 565
2	3 555	907	4 264	1 730	1 442	1 762	1 802	971	1 609
3	3 365	981	3 713	2 598	1 921	2 323	2 381	873	2 043
4	4 031	1 570	4 562	2 718	1 017	1 444	1 853	1 488	1 908
5	5 597	1 914	4 753	2 909	995	1 664	1 898	1 066	1 758
6	4 972	1 085	3 391	5 074	1 162	2 701	2 771	1 073	2 518
<i>Moyenne</i>	4 287	1 529	4 261	3 201	1 369	2 033	2 164	1 408	2 067
<i>Ecart-type</i>	854	699	387	1 209	377	481	381	796	396
<i>Minimum</i>	3 365	907	3 713	1 730	995	1 444	1 802	873	1 609
<i>Maximum</i>	5 597	2 715	4 753	5 074	1 921	2 701	2 771	2 975	2 565
<i>Médiane</i>	4 115	1 328	4 304	2 813	1 302	2 032	2 088	1 070	1 976
<i>Premier décile</i>	3 460	944	3 552	2 164	1 006	1 554	1 828	922	1 684
<i>Dernier décile</i>	5 285	2 315	4 658	4 625	1 798	2 512	2 576	2 232	2 542

ECHANTILLONNAGE DU 19 JUIN 1997

Les prélèvements du 19 Juin 1997 ont été réalisés avant et après un lavage de la rue de Béarn à l'aide d'un jet sous pression : les échantillons 1 et 2 des tableaux ci-dessous correspondent aux échantillons prélevés avant le nettoyage au jet, les numéros 3, 4 et 5 correspondent à ceux échantillonnés après. Cette manipulation a permis d'évaluer l'impact du lavage au jet sur les charges métalliques.

Cadmium

<i>Echantillon</i>	Trottoir			Caniveau			Chaussée		
	< 100 μm	> 100 μm	<i>Total</i>	< 100 μm	> 100 μm	<i>Total</i>	< 100 μm	> 100 μm	<i>Total</i>
1	17,0	8,6	18,7	4,5	2,8	3,2	4,4	1,8	3,7
2	13,9	5,6	12,9	5,8	1,8	4,0	–	–	–
3	29,0	3,4	28,6	1,4	1,4	1,8	3,5	0,7	2,8
4	5,0	3,5	4,5	2,4	2,4	3,9	4,8	1,3	4,3
5	9,9	3,6	9,0	–	–	–	3,6	1,7	3,1

Cuivre

<i>Echantillon</i>	Trottoir			Caniveau			Chaussée		
	< 100 μm	> 100 μm	<i>Total</i>	< 100 μm	> 100 μm	<i>Total</i>	< 100 μm	> 100 μm	<i>Total</i>
1	198	290	247	28	169	139	269	194	251
2	224	489	323	33	301	161	–	–	–
3	60	117	158	48	147	123	297	480	348
4	202	220	237	64	495	198	69	198	98
5	186	172	194	–	–	–	63	200	104

Plomb

<i>Echantillon</i>	Trottoir			Caniveau			Chaussée		
	< 100 μm	> 100 μm	<i>Total</i>	< 100 μm	> 100 μm	<i>Total</i>	< 100 μm	> 100 μm	<i>Total</i>
1	913	2 632	1 513	1 310	1 857	1 738	1 662	1 647	1 663
2	2 081	1 942	2 043	1 451	1 097	1 291	–	–	–
3	249	450	340	1 387	689	864	1 247	1 065	1 213
4	476	1 178	746	1 274	4 629	2 287	1 384	1 159	1 359
5	1 342	1 193	1 318	–	–	–	1 188	1 967	1 383

Zinc

<i>Echantillon</i>	Trottoir			Caniveau			Chaussée		
	< 100 μm	> 100 μm	<i>Total</i>	< 100 μm	> 100 μm	<i>Total</i>	< 100 μm	> 100 μm	<i>Total</i>
1	5 675	3 489	6 918	4 100	2 757	3 057	2 185	1 977	2 269
2	9 581	5 310	12 093	3 222	1 643	2 563	–	–	–
3	3 828	3 155	12 337	2 089	1 733	1 824	1 965	1 050	1 841
4	4 364	2 196	3 998	2 502	1 589	2 263	1 897	1 367	1 986
5	6 076	3 507	6 556	–	–	–	1 702	1 966	1 852

Annexe III.2 : Charges surfaciques de Cadmium, en Cuivre, en Plomb et en Zinc obtenus sur les 18 tronçons de rue du Bassin Versant Urbain Expérimental du Marais à Paris – Prélèvements obtenus par lavage au jet d'une demi-rue les 11 et 19 Juin 1997 (valeurs en mg.m⁻²)

Les charges surfaciques sont rassemblées en fonction du groupe de rues constitué à partir de la typologie faite par Gromaire-Mertz (1998).

Groupe	Date	Rue	Cadmium	Cuivre	Plomb	Zinc
G1	19/06/1997	Turenne	0,01	2,2	13,6	15,6
	19/06/1997	Turenne	0,01	1,1	15,6	11,7
G2	11/06/1997	Tournelles	0,04	1,8	5,9	12,9
	11/06/1997	Saint – Gilles	0,03	3,9	15,2	23,1
	11/06/1997	Foin	0,01	0,8	3,3	6,7
G3	19/06/1997	Turenne	0,03	3,5	25,7	27,2
	19/06/1997	Perle	0,04	1,4	5,3	6,6
	19/06/1997	Vicille du Temple	0,06	8,3	28,7	42,3
G4	19/06/1997	Saint – Gilles	0,01	1,3	3,6	6,5
G5	19/06/1997	Béarn	0,02	1,8	6,5	13,1
	19/06/1997	Minimes	0,03	2,9	8,9	17,9
	19/06/1997	Barbette	0,02	1,2	15,6	15,8
G6	11/06/1997	Parc Royal	0,03	4,2	20,7	25,4
	11/06/1997	Elzévir	0,01	1,0	6,3	8,1
	11/06/1997	Francs Bourgeois	0,02	2,5	14,6	20,6
G7	11/06/1997	Francs Bourgeois	0,02	2,6	13,9	12,8
	11/06/1997	Sévigné	0,02	1,4	23,6	20,7
	19/06/1997	Francs Bourgeois	0,01	2,0	9,2	12,1

<i>Moyenne</i>	0,02	2,4	13,1	16,6
<i>Ecart-type</i>	0,01	1,8	7,7	9,0
<i>Minimum</i>	0,01	0,8	3,3	6,5
<i>Maximum</i>	0,06	8,3	28,7	42,3
<i>Médiane</i>	0,02	1,9	13,7	14,4
<i>Premier décile</i>	0,01	1,1	4,8	6,7
<i>Dernier décile</i>	0,04	4,0	24,2	25,9



TRANSFERT ET EVOLUTION GEOCHIMIQUE DE LA POLLUTION METALLIQUE EN BASSIN VERSANT URBAIN



Plan du mémoire



Introduction



Chapitre I: Contexte expérimental et validation des méthodes analytiques



Chapitre II: Retombées atmosphériques de métaux traces et d'ions majeurs en région parisienne



Chapitre III: Dépôts de rue



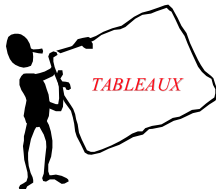
Chapitre IV: Eaux de ruissellement urbaines et eaux transitant à l'exutoire d'un réseau d'assainissement unitaire



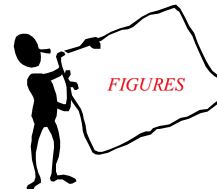
Chapitre V: Origines de la pollution métallique en milieu urbain et transfert des métaux traces en réseau d'assainissement unitaire



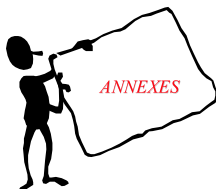
Conclusion générale et perspectives



Liste des Tableaux



Liste des Figures



Liste des Annexes



Publications

ANNEXES DU CHAPITRE IV

Eaux de ruissellement urbaines et eaux transitant à l'exutoire
d'un réseau d'assainissement unitaire

Annexe IV.1 : Concentrations de Cadmium, de Cuivre, de Plomb, de Zinc et de MES dans les eaux de ruissellement prélevées par temps sec au niveau de trois avaloirs en Février 1998 (valeurs en $\mu\text{g.l}^{-1}$ pour les métaux et mg.l^{-1} pour les MES)

Date	Rue	MES	Cd	Cu	Pb	Zn
11/02/98	Duval	33	0,07	13,5	55,0	213,2
	Rosiers	108	0,14	50,7	71,9	293,9
12/02/98	Duval	83	0,20	28,8	346,8	205,1
	St Antoine	134	0,20	37,8	74,9	204,4
17/02/98	Duval	15	0,20	7,6	135,2	153,2
	St Antoine	161	0,27	69,0	85,1	476,5
	Rosier	47	0,03	17,1	36,1	79,5
18/02/98	Duval	68	0,04	12,1	24,2	211,7
	St Antoine	420	0,83	135,0	289,8	597,6
	Rosier	119	0,19	61,8	137,1	33,82
19/02/98	Duval	26	0,24	37,3	102,2	183,8
	St Antoine	459	0,24	61,6	71,6	224,1
	Rosier	43	0,10	20,3	122,7	142,5
25/02/98	Duval	257	0,86	104,0	478,4	770,3
	St Antoine	97	0,25	55,5	113,9	349,2
	Rosier	166	0,18	25,9	34,0	168,3
	<i>Moyenne</i>	121,0	0,25	46,1	136,2	288,2
	<i>Ecart - type</i>	102,5	0,24	35,1	126,8	184,0
	<i>Minimum</i>	15,0	0,03	7,6	24,2	79,5
	<i>Maximum</i>	420,0	0,86	135,0	478,4	770,3
	<i>Médiane</i>	102,5	0,06	12,8	35,1	147,9
	<i>Premier décile</i>	29,5	0,20	37,6	93,7	212,5
	<i>Dernier décile</i>	211,5	0,55	86,5	318,3	537,1

Annexe IV.2 : Pourcentage de Cadmium, de Cuivre, de Plomb et de Zinc sous forme particulaire dans les eaux de ruissellement issues du lavage des rues prélevées par temps sec en Février 1998 (valeurs en %)

Date	Rue	Cd	Cu	Pb	Zn
11/02/98	Duval	86	43	86	67
	Rosiers	93	30	67	29
12/02/98	Duval	95	79	92	80
	St Antoine	44	44	69	66
17/02/98	Duval	41	74	98	80
	St Antoine	96	58	97	87
	Rosier	65	34	74	62
18/02/98	Duval	76	16	46	53
	St Antoine	99	52	98	87
	Rosier	95	36	83	65
19/02/98	Duval	96	47	95	84
	St Antoine	96	59	97	87
	Rosier	90	48	83	72
25/02/98	Duval	99	67	98	91
	St Antoine	94	70	95	80
	Rosier	96	56	88	77
	<i>Moyenne</i>	85	51	85	73
	<i>Ecart - type</i>	19	17	15	16
	<i>Minimum</i>	41	16	46	29
	<i>Maximum</i>	99	79	98	91
	<i>Médiane</i>	95	50	90	79
	<i>Premier décile</i>	55	32	68	58
	<i>Dernier décile</i>	98	72	98	87

Annexe IV.3 : Concentrations totales, dissoutes et particulaires de Cadmium, de Cuivre, de Plomb et de Zinc dans les eaux usées prélevées par temps sec à l'exutoire du bassin versant en Janvier et Mars-Avril 1997

Remarque : par exemple, E2 – E7 correspond à la tranche horaire comprise entre 1 h et 7 h du matin.

CAMPAGNE DE JANVIER 1997

Concentrations totales ($\mu\text{g.l}^{-1}$)

Date	Echantillon	pH	MES	Cd	Cu	Pb	Zn
06/01/1997	E2 – E7	7,8	54	0,02	34,6	3,1	96,0
	E8 – E9	8,2	145	0,06	86,6	6,9	184,1
	E10 – E12	7,9	244	0,28	121,7	8,3	259,8
	E13 – E17	7,7	221	0,30	92,1	8,3	252,2
	E18 – E24	7,9	154	0,12	77,9	5,3	166,9
08/01/1997	E2 – E7	7,8	53	0,02	33,0	3,1	77,8
	E8 – E9	8,3	133	0,02	68,5	6,8	148,2
	E10 – E12	8,0	248	0,12	100,4	12,6	252,2
	E13 – E17	8,0	225	0,20	104,5	11,6	201,8
	E18 – E24	8,0	158	0,14	73,0	8,1	144,2
10/01/1997	E2 – E7	7,7	53	0,01	30,4	3,8	84,6
	E8 – E9	8,0	219	0,65	82,9	13,9	256,1
	E10 – E12	7,7	219	0,44	187,3	13,9	262,3
	E13 – E17	7,5	194	0,60	100,9	9,3	209,5
	E18 – E24	7,8	145	0,74	66,7	6,4	260,2
12/01/1997	E2 – E7	7,7	74	0,02	33,3	4,7	59,9
	E8 – E9	7,7	75	0,02	43,9	6,0	70,7
	E10 – E12	7,9	267	0,38	99,2	19,7	272,7
	E13 – E17	7,7	209	0,19	82,8	10,3	168,7
	E18 – E24	7,8	161	0,11	62,9	7,1	106,1
14/01/1997	E2 – E7	7,7	54	0,02	32,9	3,9	84,1
	E8 – E9	8,2	154	0,01	78,5	9,3	154,0
	E10 – E12	8,0	249	0,68	91,1	14,1	815,1
	E13 – E17	7,9	185	0,63	77,4	10,8	856,1
	E18 – E24	7,9	148	0,06	63,8	7,2	139,7
	<i>n</i>	25	25	25	25	25	25
	<i>Moyenne</i>	7,9	162	0,23	77,1	8,6	223,3
	<i>Ecart – type</i>	0,2	69	0,25	34,5	4,1	197,0
	<i>Minimum</i>	7,5	53	0,01	30,4	3,1	59,9
	<i>Maximum</i>	8,3	267	0,74	187,3	19,7	856,1
	<i>Médiane</i>	7,9	158	0,12	77,9	8,1	168,7
	<i>Premier décile</i>	7,7	54	0,02	33,1	3,8	80,3
	<i>Dernier décile</i>	8,1	246	0,64	103,0	13,9	268,5

Concentrations dissoutes ($\mu\text{g.l}^{-1}$)

Date	Echantillon	Cd	Cu	Pb	Zn
06/01/1997	E2 – E7	nd	5,2	1,6	36,0
	E8 – E9	nd	7,2	2,4	30,0
	E10 – E12	nd	14,7	4,2	87,0
	E13 – E17	nd	8,4	6,8	97,0
	E18 – E24	nd	8,0	5,0	63,0
08/01/1997	E2 – E7	nd	6,2	3,0	36,0
	E8 – E9	nd	11,8	3,5	40,0
	E10 – E12	nd	12,4	4,1	57,0
	E13 – E17	nd	11,8	6,2	75,0
	E18 – E24	nd	8,0	5,6	62,0
10/01/1997	E2 – E7	nd	3,3	3,7	49,0
	E8 – E9	nd	3,4	2,6	38,0
	E10 – E12	nd	12,2	4,8	63,0
	E13 – E17	nd	8,1	6,2	81,0
	E18 – E24	nd	3,3	3,1	101,0
12/01/1997	E2 – E7	nd	2,8	3,7	21,0
	E8 – E9	nd	4,4	1,8	5,0
	E10 – E12	nd	4,5	3,2	20,0
	E13 – E17	nd	7,3	5,2	46,0
	E18 – E24	nd	4,7	3,4	39,0
14/01/1997	E2 – E7	nd	2,9	3,5	25,0
	E8 – E9	nd	6,2	3,0	36,0
	E10 – E12	nd	10,1	4,8	179,0
	E13 – E17	nd	9,3	4,5	207,0
	E18 – E24	nd	6,3	4,6	68,0
	n	25	25	25	25
	Moyenne	nd	7,3	4,0	62,8
	Ecart – type	nd	3,4	1,4	46,2
	Minimum	nd	2,8	1,6	5,0
	Maximum	nd	14,7	6,8	207,0
	Médiane	nd	7,2	3,7	49,0
	Premier décile	nd	3,3	2,5	24,6
	Dernier décile	nd	12,0	6,0	99,4

Teneurs particulières (mg.kg⁻¹ m.s.)

Date	Echantillon	Cd	Cu	Pb	Zn
06/01/1997	E2 – E7	0,000	0,5	0,029	1,1
	E8 – E9	0,000	0,5	0,031	1,1
	E10 – E12	0,001	0,4	0,017	0,7
	E13 – E17	0,001	0,4	0,007	0,7
	E18 – E24	0,001	0,5	0,002	0,7
08/01/1997	E2 – E7	0,000	0,5	0,002	0,8
	E8 – E9	0,000	0,4	0,025	0,8
	E10 – E12	0,000	0,4	0,035	0,8
	E13 – E17	0,001	0,4	0,024	0,6
	E18 – E24	0,001	0,4	0,016	0,5
10/01/1997	E2 – E7	0,000	0,5	0,001	0,7
	E8 – E9	0,003	0,4	0,051	1,0
	E10 – E12	0,002	0,8	0,042	0,9
	E13 – E17	0,003	0,5	0,016	0,7
	E18 – E24	0,005	0,4	0,022	1,1
12/01/1997	E2 – E7	0,000	0,4	0,014	0,5
	E8 – E9	0,000	0,5	0,056	0,9
	E10 – E12	0,001	0,4	0,062	0,9
	E13 – E17	0,001	0,4	0,025	0,6
	E18 – E24	0,001	0,4	0,023	0,4
14/01/1997	E2 – E7	0,000	0,6	0,007	0,9
	E8 – E9	0,000	0,5	0,040	0,8
	E10 – E12	0,003	0,3	0,038	2,6
	E13 – E17	0,003	0,4	0,034	3,5
	E18 – E24	0,000	0,4	0,017	0,5
	<i>n</i>	25	25	25	25
	<i>Moyenne</i>	0,001	0,4	0,025	0,9
	<i>Ecart – type</i>	0,001	0,1	0,017	0,7
	<i>Minimum</i>	0,000	0,3	0,001	0,4
	<i>Maximum</i>	0,005	0,8	0,062	3,5
	<i>Médiane</i>	0,001	0,4	0,024	0,8
	<i>Premier décile</i>	0,000	0,4	0,004	0,5
	<i>Dernier décile</i>	0,003	0,5	0,048	1,1

CAMPAGNE DE MARS - AVRIL 1997

Concentrations totales ($\mu\text{g.l}^{-1}$)

Date	Echantillon	pH	MES	Cd	Cu	Pb	Zn
08/03/1997	E1 – E7	7,7	77	0,05	52,7	5,0	95,6
	E8 – E15	7,5	177	0,17	101,8	18,4	186,1
	E16 – E24	7,5	148	0,61	84,1	7,0	106,9
10/03/1997	E8 – E15	7,6	193	0,43	88,6	22,3	221,1
	E16 – E24	7,8	149	0,28	53,3	8,7	175,3
12/03/1997	E1 – E7	7,8	74	nd	42,4	6,4	57,8
	E8 – E15	7,8	185	0,07	106,7	13,6	243,5
	E16 – E24	7,9	111	nd	80,7	9,2	118,0
14/03/1997	E1 – E7	7,5	52	nd	44,2	7,4	64,0
	E8 – E15	7,1	141	0,29	132,1	24,5	228,4
	E16 – E24	7,0	118	0,45	77,2	19,9	567,2
16/03/1997	E1 – E7	7,3	50	0,20	17,3	40,5	89,8
	E8 – E15	7,0	141	0,11	64,1	8,7	87,5
	E16 – E24	7,1	129	0,78	79,9	13,1	128,8
20/03/1997	E1 – E7	7,5	68	0,10	52,1	8,7	90,8
	E8 – E15	7,1	186	0,43	79,7	14,7	268,8
	E16 – E24	7,1	134	0,23	64,7	6,6	184,8
24/03/1997	E1 – E7	7,5	61	nd	40,5	3,0	38,1
01/04/1997	E1 – E5 + E24	7,5	47	0,14	49,4	3,8	57,0
	E6 – E14	7,2	176	0,94	94,5	13,2	213,5
	E15 – E23	7,4	144	nd	69,3	5,7	102,5
	<i>n</i>	21	21	21	21	21	21
	<i>Moyenne</i>	7,4	122	0,25	70,2	12,4	158,3
	<i>Ecart – type</i>	0,3	49	0,27	26,6	8,9	116,3
	<i>Minimum</i>	7,0	47	nd	17,3	3,0	38,1
	<i>Maximum</i>	7,9	193	0,94	132,1	40,5	567,2
	<i>Médiane</i>	7,5	134	0,17	69,3	8,7	118,0
	<i>Premier décile</i>	7,1	52	nd	42,4	5,0	57,8
	<i>Dernier décile</i>	7,8	185	0,61	101,8	22,3	243,5

Concentrations dissoutes ($\mu\text{g.l}^{-1}$)

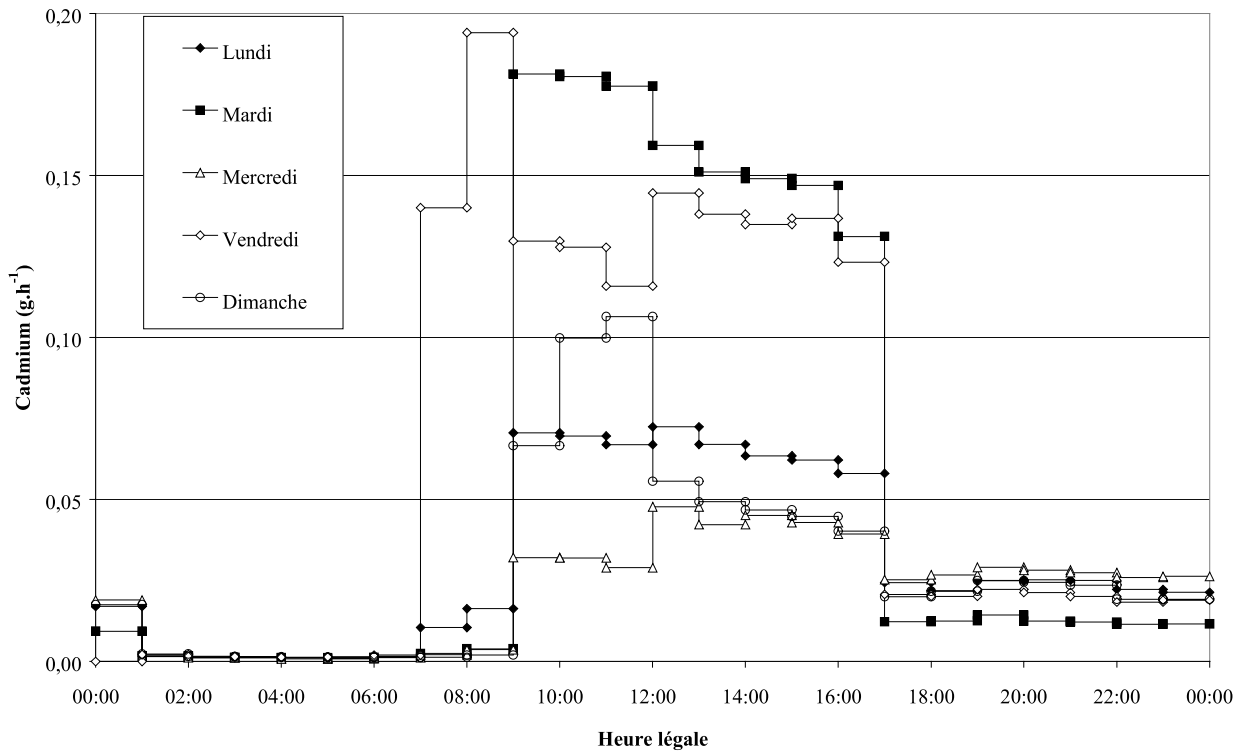
Date	Echantillon	Cd	Cu	Pb	Zn
08/03/1997	E1 – E7	nd	3,7	2,0	47,0
	E8 – E15	nd	6,8	1,7	18,0
	E16 – E24	nd	4,3	2,5	19,0
10/03/1997	E8 – E15	nd	7,8	8,4	73,0
	E16 – E24	nd	8,3	3,8	74,0
12/03/1997	E1 – E7	nd	6,1	3,9	35,0
	E8 – E15	nd	9,7	4,1	111,0
	E16 – E24	nd	7,9	6,1	61,0
14/03/1997	E1 – E7	nd	3,4	0,8	7,0
	E8 – E15	nd	5,5	0,7	3,0
	E16 – E24	nd	3,7	0,4	14,0
16/03/1997	E1 – E7	nd	2,3	0,5	1,0
	E8 – E15	nd	4,9	1,1	44,0
	E16 – E24	nd	5,0	0,7	2,0
20/03/1997	E1 – E7	nd	3,8	0,7	12,0
	E8 – E15	nd	2,7	0,4	10,0
	E16 – E24	nd	7,4	0,4	5,0
24/03/1997	E1 – E7	nd	2,3	0,7	1,0
01/04/1997	E1 – E5 + E24	nd	2,5	0,6	1,0
	E6 – E14	nd	4,1	0,8	4,0
	E15 – E23	nd	5,7	1,2	3,0
	<i>n</i>	21	21	21	21
	<i>Moyenne</i>	nd	5,1	2,0	26,0
	<i>Ecart – type</i>	nd	2,2	2,2	31,1
	<i>Minimum</i>	nd	2,3	0,4	1,0
	<i>Maximum</i>	nd	9,7	8,4	111,0
	<i>Médiane</i>	nd	4,9	0,8	12,0
	<i>Premier décile</i>	nd	2,5	0,4	1,0
	<i>Dernier décile</i>	nd	7,9	4,1	73,0

Teneurs particulières (mg.kg⁻¹ m.s.)

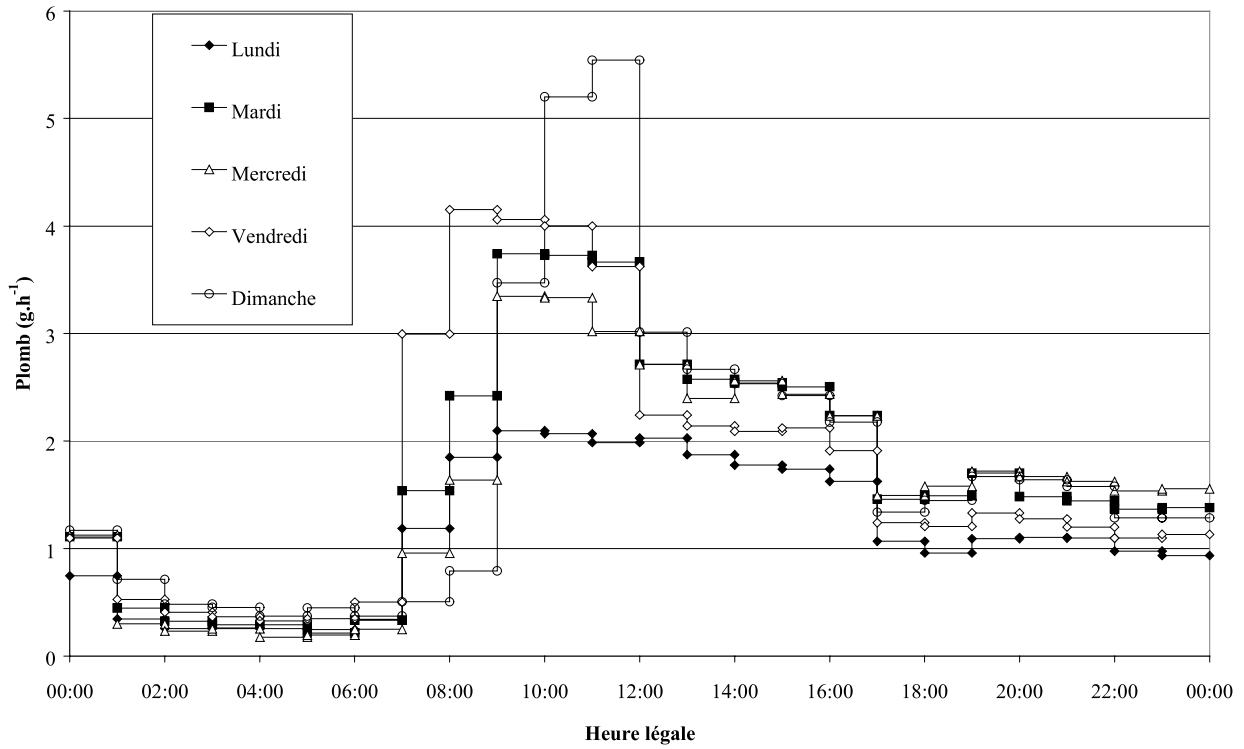
Date	Echantillon	Cd	Cu	Pb	Zn
08/03/1997	E1 – E7	0,001	0,6	0,039	0,6
	E8 – E15	0,001	0,5	0,095	1,0
	E16 – E24	0,004	0,5	0,031	0,6
10/03/1997	E8 – E15	0,002	0,4	0,072	0,8
	E16 – E24	0,002	0,3	0,033	0,7
12/03/1997	E1 – E7	nd	0,5	0,034	0,3
	E8 – E15	0,000	0,5	0,051	0,7
	E16 – E24	nd	0,7	0,027	0,5
14/03/1997	E1 – E7	nd	0,8	0,127	1,1
	E8 – E15	0,002	0,9	0,170	1,6
	E16 – E24	0,004	0,6	0,165	4,7
16/03/1997	E1 – E7	0,004	0,3	0,798	1,8
	E8 – E15	0,001	0,4	0,054	0,3
	E16 – E24	0,006	0,6	0,097	1,0
20/03/1997	E1 – E7	0,002	0,7	0,120	1,2
	E8 – E15	0,002	0,4	0,077	1,4
	E16 – E24	0,002	0,4	0,047	1,3
24/03/1997	E1 – E7	nd	0,6	0,037	0,6
01/04/1997	E1 – E5 + E24	0,003	1,0	0,067	1,2
	E6 – E14	0,005	0,5	0,070	1,2
	E15 – E23	nd	0,4	0,031	0,7
	<i>n</i>	21	21	21	21
	<i>Moyenne</i>	0,002	0,6	0,107	1,1
	<i>Ecart – type</i>	0,002	0,2	0,164	0,9
	<i>Minimum</i>	nd	0,3	0,027	0,3
	<i>Maximum</i>	0,006	1,0	0,798	4,7
	<i>Médiane</i>	0,002	0,5	0,067	1,0
	<i>Premier décile</i>	nd	0,4	0,031	0,5
	<i>Dernier décile</i>	0,004	0,8	0,165	1,6

Annexe IV.4 : Evolutions journalière, hebdomadaire et saisonnière des flux de Cadmium, de Cuivre, de Plomb et de Zinc par temps sec à l'exutoire du bassin versant en Janvier et Mars-Avril 1997

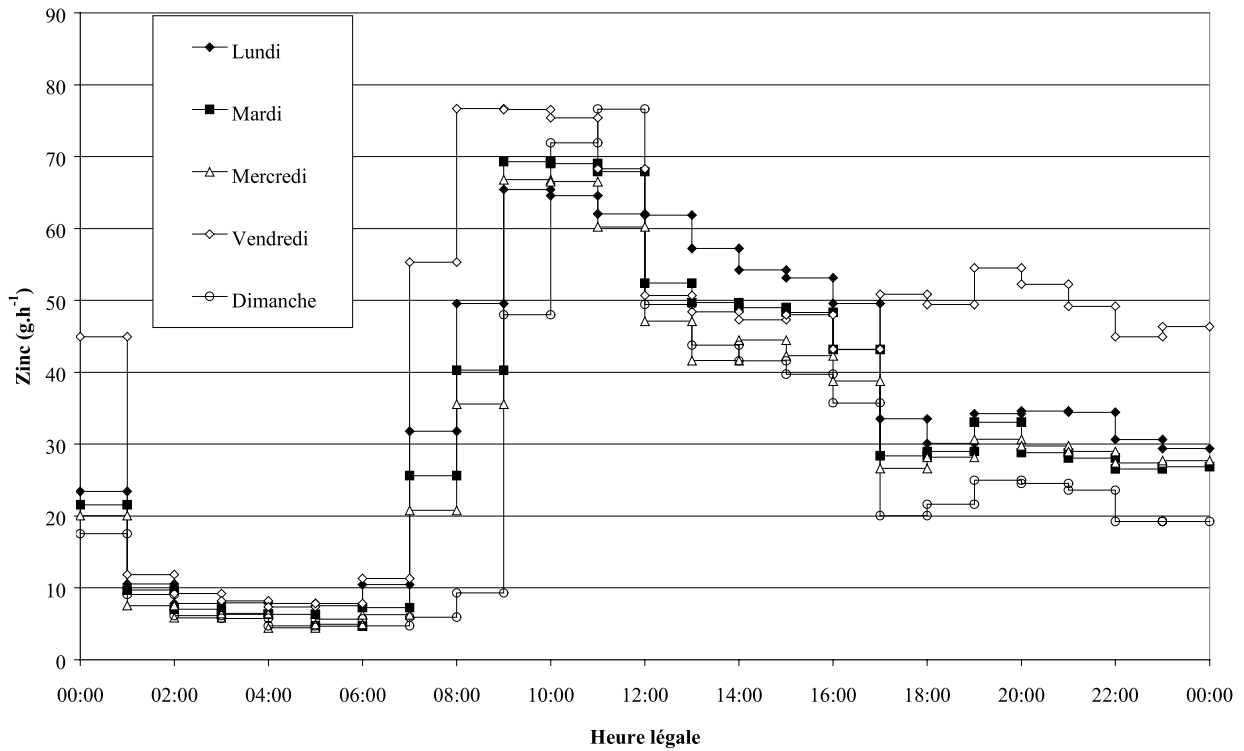
CAMPAGNE DE JANVIER 1997



Effet du jour de la semaine sur l'évolution quotidienne des flux de cadmium total par temps sec du 6 au 14 Janvier 1997

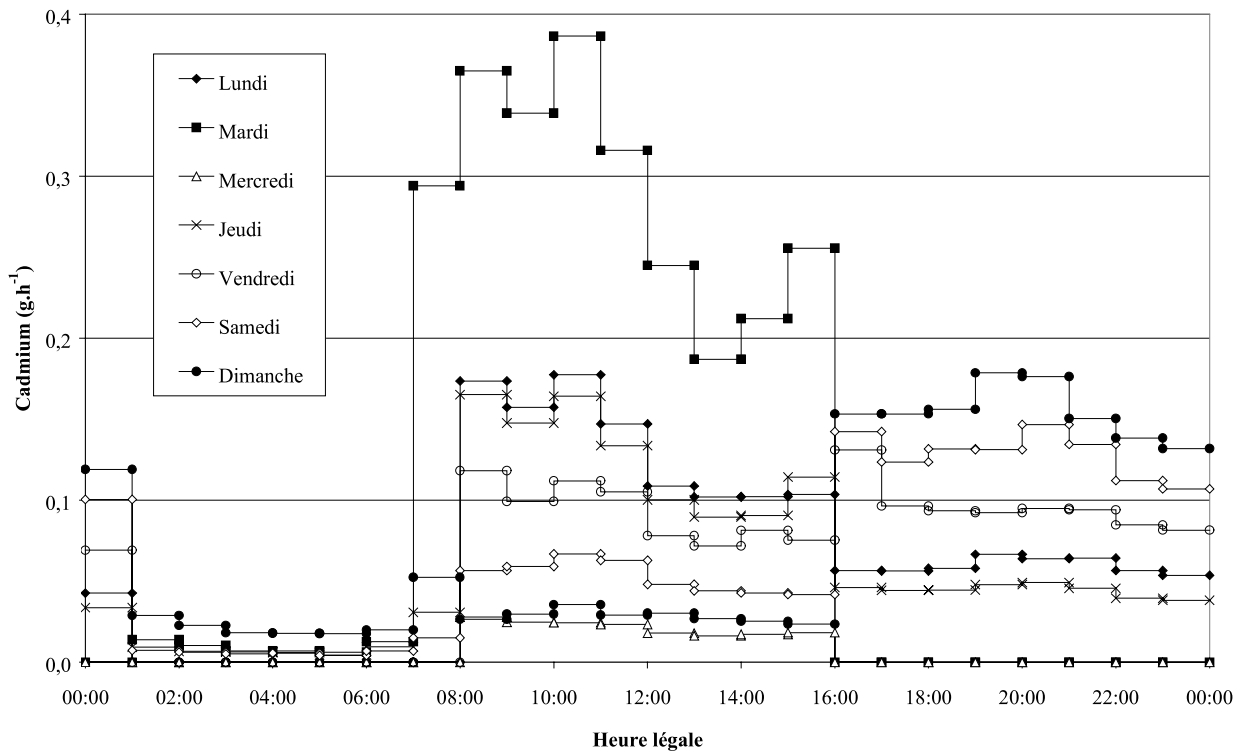


Effet du jour de la semaine sur l'évolution quotidienne des flux de plomb total par temps sec du 6 au 14 Janvier 1997

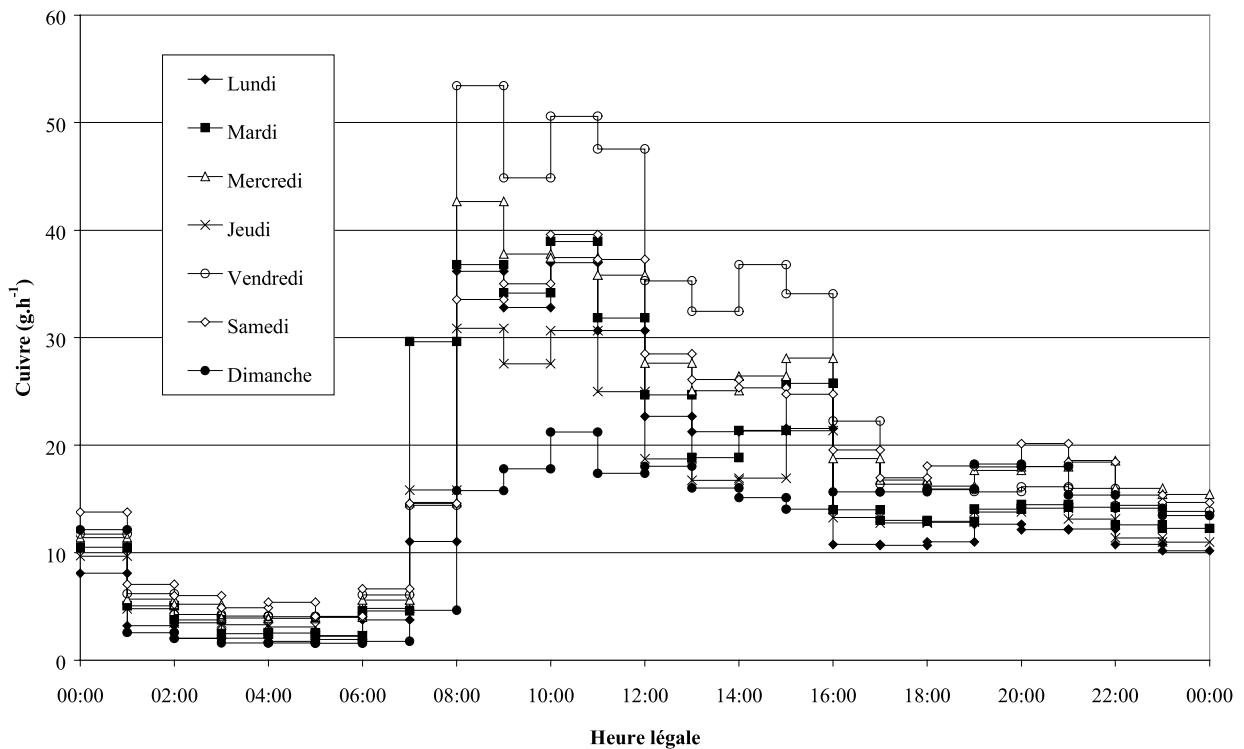


Effet du jour de la semaine sur l'évolution quotidienne des flux de zinc total par temps sec du 6 au 14 Janvier 1997

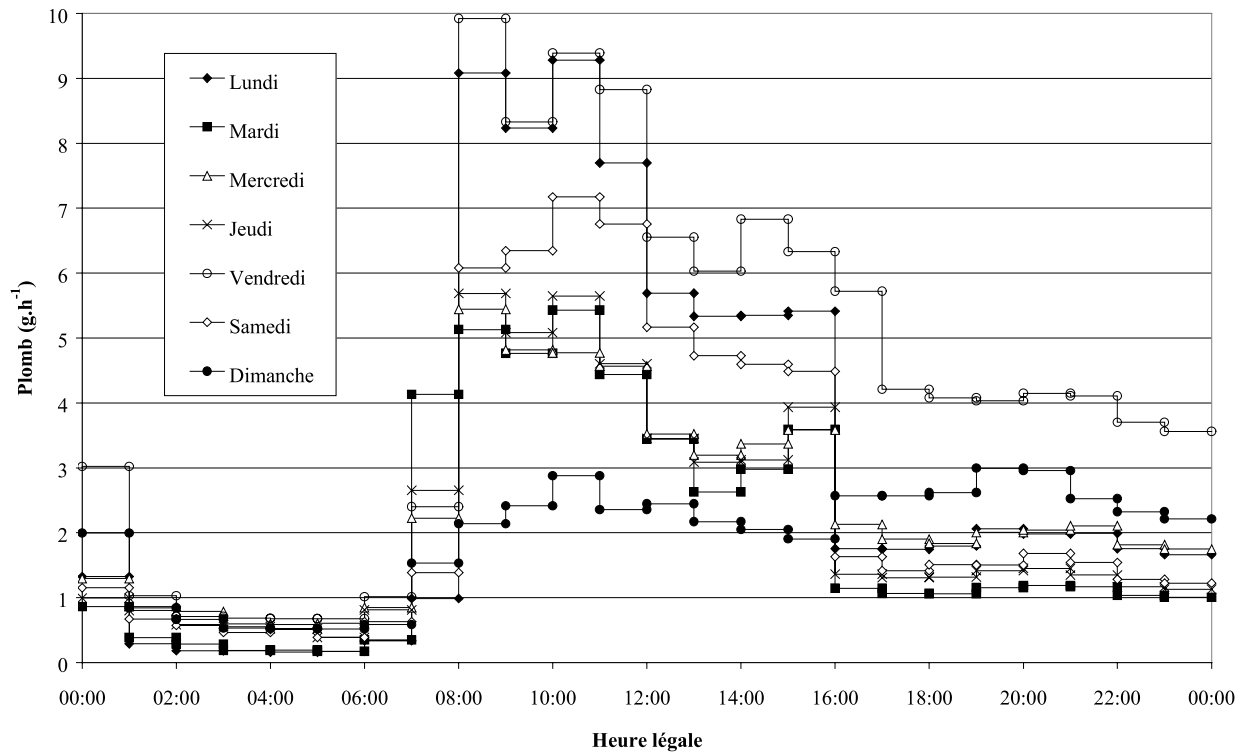
CAMPAGNE DE MARS - AVRIL 1997



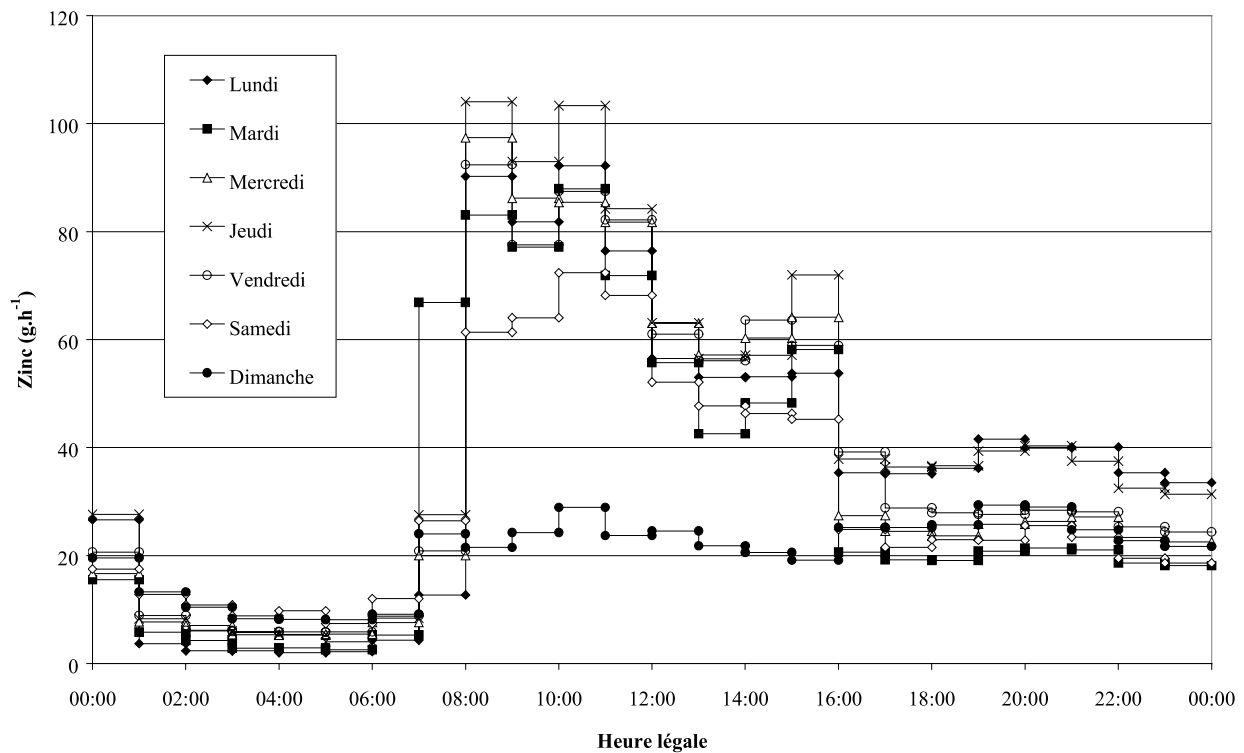
Effet du jour de la semaine sur l'évolution quotidienne des flux de cadmium total par temps sec du 8 Mars au 1^{er} Avril 1997



Effet du jour de la semaine sur l'évolution quotidienne des flux de cuivre total par temps sec du 8 Mars au 1^{er} Avril 1997

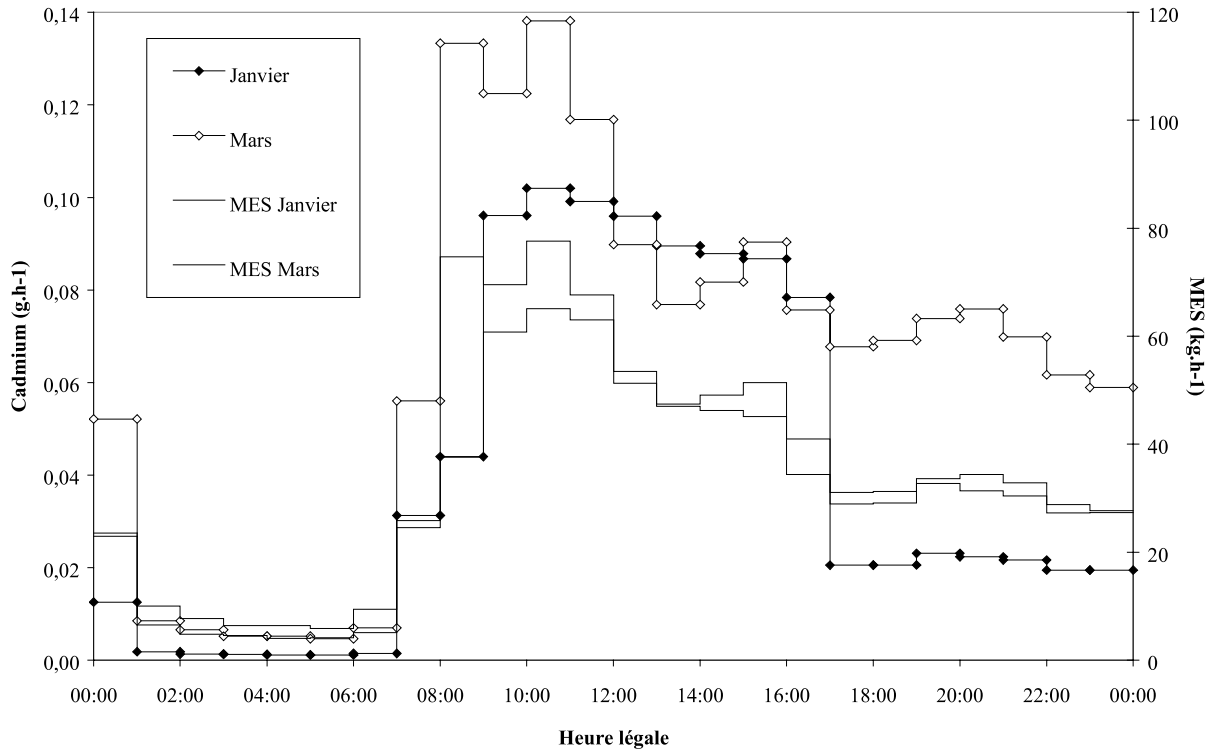


Effet du jour de la semaine sur l'évolution quotidienne des flux de plomb total par temps sec du 8 Mars au 1^{er} Avril 1997

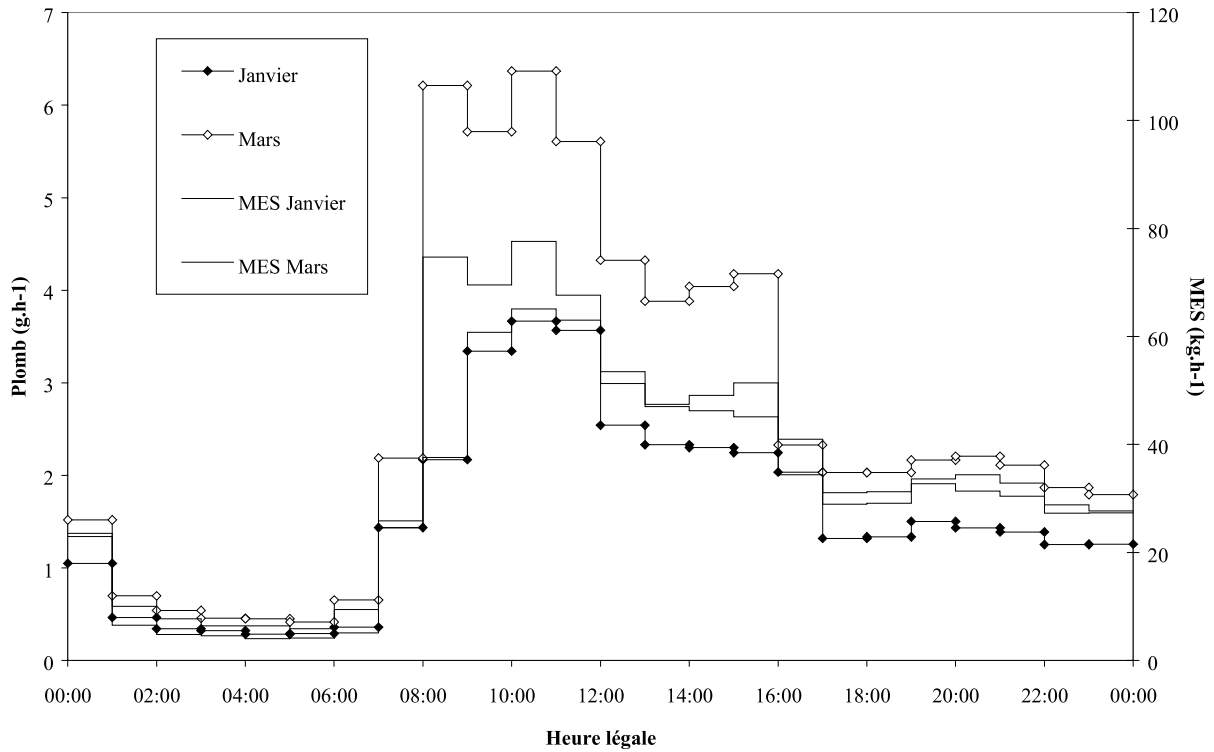


Effet du jour de la semaine sur l'évolution quotidienne des flux de zinc total par temps sec du 8 Mars au 1^{er} Avril 1997

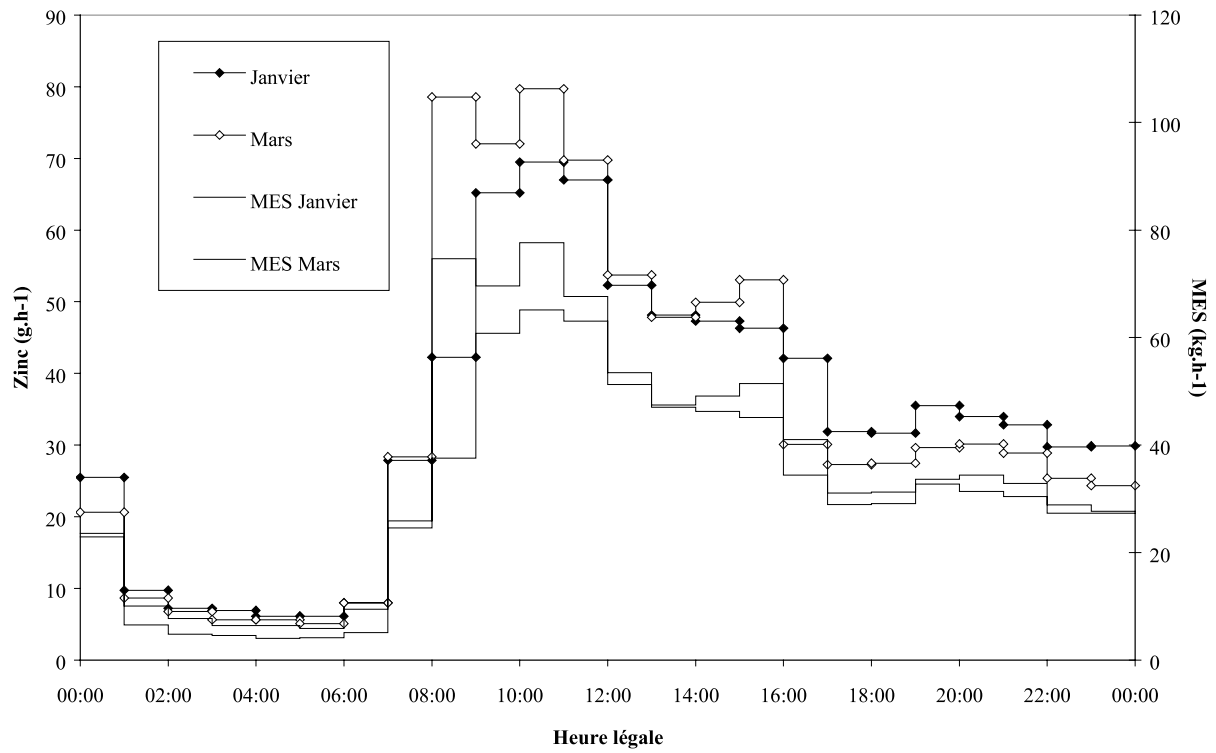
COMPARAISON ENTRE LES DEUX CAMPAGNES DE MESURE PAR TEMPS SEC



Comparaison des évolutions journalières moyennes des flux de cadmium total et de MES par temps sec entre janvier et mars-avril 1997



Comparaison des évolutions journalières moyennes des flux de plomb total et de MES par temps sec entre janvier et mars-avril 1997



Comparaison des évolutions journalières moyennes des flux de zinc total et de MES par temps sec entre janvier et mars-avril 1997

Annexe IV.5 : Caractéristiques des événements pluvieux étudiés sur le bassin versant du Marais du 05/07/1996 au 04/07/1997

Date	Code	I _{moy} (mm.h ⁻¹)	I _{max} (mm.h ⁻¹)	H _{tot} (mm)	Durée (hh:mn)	Temps sec (j)
<i>Vendredi 5 Juillet 96</i>	96070504	4,6	20,6	21,6	04:42	6,0
<i>Mardi 6 Août 1996</i>	96080614	24,0	144,0	12,0	00:30	29,9
<i>Samedi 10 Août 1996</i>	96081017	3,7	80,0	15,4	04:13	3,8
<i>Dimanche 11 Août 1996</i>	96081116	15,0	90,0	17,8	01:11	0,9
<i>Mardi 20 Août 1996</i>	96082017	4,5	11,8	3,4	00:45	8,2
<i>Jeudi 22 Août 1996</i>	96082200	3,7	11,4	10,4	02:48	1,3
<i>Mardi 3 Décembre 1996</i>	96120308	1,1	3,1	4,0	03:44	3,5
<i>Lundi 24 Février 1997</i>	97022412	4,5	60,4	6,1	01:21	5,7
<i>Mardi 25 Février 1997</i>	97022503	3,6	28,8	8,4	02:20	0,6
<i>Mercredi 26 Février 1997</i>	97022615	3,8	39,7	2,7	00:42	0,9
<i>Vendredi 25 Avril 1997</i>	97042514	1,7	4,0	4,1	02:23	50,5
<i>Samedi 26 Avril 1997</i>	97042620	3,9	91,5	6,5	01:39	1,1
<i>Lundi 5 Mai 1997</i>	97050500	1,8	6,6	2,8	01:31	7,9
<i>Mardi 6 Mai 1997</i>	97050604	2,7	56,7	18,7	06:56	0,7
<i>Vendredi 16 Mai 1997</i>	97051600	7,9	92,6	8,8	01:06	1,7
<i>Samedi 7 Juin 1997</i>	97060710	26,7	240,0	13,2	00:29	3,8
<i>Mercredi 11 Juin 1997</i>	97061115	2,7	21,8	3,0	01:07	4,2
<i>Vendredi 13 Juin 1997</i>	97061317	1,6	5,0	6,6	04:11	2,0
<i>Lundi 30 Juin 1997</i>	97063000	4,5	76,0	13,2	02:58	0,7
<i>Vendredi 4 Juillet 1997</i>	97070413	3,4	9,7	6,8	02:01	0,1
<i>Moyenne</i>		6,3	54,7	9,3	2:19	6,7
<i>Ecart – type</i>		7,2	59,1	5,8	1:41	12,2
<i>Minimum</i>		1,1	3,1	2,7	0:29	0,1
<i>Maximum</i>		26,7	240,0	21,6	6:56	50,5
<i>Médiane</i>		3,8	34,3	7,6	1:50	2,8
<i>Premier décile</i>		1,7	4,9	3,0	0:40	0,7
<i>Dernier décile</i>		15,9	97,7	17,9	4:15	10,4

Le code permet d'identifier une pluie selon la formule de base AABBCDD où :

- ⇒ AA = Année de prélèvement
- ⇒ BB = Mois de prélèvement
- ⇒ CC = Jour de prélèvement
- ⇒ DD = Heure de début de pluie

Annexe IV.6 : Concentrations dissoutes de Cadmium, de Cuivre, de Plomb et de Zinc dans les eaux de ruissellement et les eaux de temps de pluie transitant à l'exutoire étudiées sur le bassin versant du Marais du 05/07/1996 au 04/07/1997 ($\mu\text{g.l}^{-1}$)

EAUX DE RUISELLEMENT DE TOITURES

Cadmium

Pluie	TUILES			ARDOISE				TAZN	ZINC		
	TTRG	TTBP	TTBM	TARE	TARL	TARF	TARA		TZNE	TZNP	TZNS
96070504	0,14	0,87	–	0,43	–	–	–	–	2,01	–	–
96080614	0,20	2,36	–	0,29	–	–	–	–	5,36	–	–
96081017	0,13	0,95	–	–	–	–	–	–	–	–	–
96081116	0,11	0,91	–	0,07	–	–	–	–	1,79	–	–
96082017	0,49	3,27	–	0,35	–	–	–	–	8,07	–	–
96082200	0,12	1,15	–	0,07	–	–	–	–	2,79	–	–
96120308	0,21	3,25	–	0,15	–	–	–	–	7,20	–	–
97022412	0,16	1,55	–	0,15	–	–	–	–	3,05	–	–
97022503	0,04	1,30	–	0,10	–	–	–	–	3,35	–	–
97022615	0,18	2,65	–	0,11	–	–	–	–	3,00	–	–
97042514	0,64	9,90	–	1,11	0,21	0,66	–	2,00	28,00	22,80	33,60
97042620	0,55	3,30	0,60	0,33	0,11	0,34	0,28	0,40	7,70	6,60	9,60
97050500	0,44	3,60	0,47	0,43	0,10	0,33	–	0,62	9,10	6,40	11,40
97050604	0,19	0,90	0,13	0,09	0,02	0,08	0,05	0,11	2,50	2,50	4,40
97051600	0,27	1,60	0,50	0,40	0,13	0,31	0,18	0,24	3,70	1,90	3,00
97060710	0,08	1,05	0,15	–	0,04	0,21	0,02	0,26	1,66	1,78	1,24
97061115	0,33	3,30	0,33	0,40	0,13	0,33	–	0,57	5,10	4,80	–
97061317	0,01	0,86	–	–	0,01	0,01	–	0,16	1,85	1,72	2,88
97063000	0,09	1,29	–	0,06	–	–	–	–	2,99	–	–
97070413	0,01	0,85	–	–	–	–	–	–	–	–	–
<i>Moyenne</i>	0,22	2,25	0,36	0,28	0,09	0,28	0,13	0,55	5,51	6,06	9,45
<i>Ecart-type</i>	0,18	2,07	0,19	0,26	0,07	0,20	0,12	0,62	6,09	7,06	11,29
<i>Minimum</i>	0,01	0,85	0,13	0,06	0,01	0,01	0,02	0,11	1,66	1,72	1,24
<i>Maximum</i>	0,64	9,90	0,60	1,11	0,21	0,66	0,28	2,00	28,00	22,80	33,60
<i>Médiane</i>	0,17	1,43	0,40	0,22	0,11	0,32	0,12	0,33	3,20	3,65	4,40
<i>Premier décile</i>	0,04	0,87	0,14	0,07	0,02	0,06	0,03	0,15	1,83	1,76	2,22
<i>Dernier décile</i>	0,50	3,33	0,55	0,43	0,15	0,44	0,25	1,03	8,38	11,46	20,28

Cuivre

Pluie	TUILES			ARDOISE				TAZN	ZINC		
	TTRG	TTBP	TBMB	TARE	TARL	TARF	TARA		TZNE	TZNP	TZNS
96070504	0,2	15,8	–	3,0	–	–	–	–	3,4	–	–
96080614	31,4	46,0	–	21,6	–	–	–	–	25,5	–	–
96081017	22,6	17,0	–	–	–	–	–	–	–	–	–
96081116	12,3	11,6	–	15,6	–	–	–	–	7,4	–	–
96082017	26,4	81,7	–	21,5	–	–	–	–	16,4	–	–
96082200	9,6	22,9	–	7,7	–	–	–	–	6,8	–	–
96120308	14,5	36,1	–	5,2	–	–	–	–	2,7	–	–
97022412	22,8	14,5	–	5,2	–	–	–	–	3,6	–	–
97022503	14,3	20,7	–	3,5	–	–	–	–	2,3	–	–
97022615	20,0	16,7	–	3,9	–	–	–	–	2,4	–	–
97042514	28,9	74,0	–	42,1	42,7	609,8	–	155,1	27,0	33,6	450,8
97042620	121,6	15,6	696,0	25,6	27,1	134,5	12,1	63,5	32,1	34,5	53,9
97050500	76,3	35,0	377,8	25,9	7,8	310,2	–	58,5	10,4	26,8	165,8
97050604	40,1	12,6	178,1	10,0	16,6	93,2	3,1	55,8	10,3	19,5	89,9
97051600	67,9	16,9	10,1	24,2	17,4	158,6	7,1	81,4	13,7	18,1	45,0
97060710	17,5	16,2	158,9	–	5,8	286,8	7,6	35,3	4,0	8,4	26,1
97061115	105,7	26,4	382,0	22,0	23,2	528,4	–	87,7	15,2	23,4	–
97061317	5,7	19,5	–	–	6,8	126,3	–	22,8	4,1	6,3	86,4
97063000	19,1	21,3	–	4,2	–	–	–	–	2,6	–	–
97070413	25,0	10,9	–	–	–	–	–	–	–	–	–
<i>Moyenne</i>	34,1	26,6	300,5	15,1	18,4	281,0	7,5	70,0	10,6	21,3	131,1
<i>Ecart-type</i>	33,0	19,7	240,2	11,5	12,5	194,9	3,7	40,5	9,4	10,5	148,0
<i>Minimum</i>	0,2	10,9	10,1	3,0	5,8	93,2	3,1	22,8	2,3	6,3	26,1
<i>Maximum</i>	121,6	81,7	696,0	42,1	42,7	609,8	12,1	155,1	32,1	34,5	450,8
<i>Médiane</i>	22,7	18,3	278,0	12,8	17,0	222,7	7,4	61,0	7,1	21,5	86,4
<i>Premier décile</i>	9,2	12,5	84,5	3,7	6,5	116,4	4,3	31,6	2,5	7,8	37,4
<i>Dernier décile</i>	79,2	48,8	539,0	25,8	31,8	552,8	10,8	107,9	26,0	33,9	279,8

Plomb

Pluie	TUILES			ARDOISE				TAZN	ZINC		
	TTRG	TTBP	TBMB	TARE	TARL	TARF	TARA		TZNE	TZNP	TZNS
96070504	37,5	69,8	–	727,6	–	–	–	–	10,1	–	–
96080614	25,5	52,0	–	610,0	–	–	–	–	9,5	–	–
96081017	28,9	49,6	–	–	–	–	–	–	–	–	–
96081116	37,4	56,8	–	559,0	–	–	–	–	3,7	–	–
96082017	38,8	113,6	–	1 486,0	–	–	–	–	8,2	–	–
96082200	25,8	80,1	–	822,0	–	–	–	–	7,0	–	–
96120308	38,2	77,8	–	909,0	–	–	–	–	10,8	–	–
97022412	15,1	27,4	–	166,0	–	–	–	–	9,0	–	–
97022503	12,3	47,8	–	300,0	–	–	–	–	8,2	–	–
97022615	16,1	43,1	–	357,0	–	–	–	–	5,2	–	–
97042514	32,0	122,7	–	850,0	65,0	2 621,0	–	36,1	31,8	50,6	116,1
97042620	25,5	54,4	1 290,0	252,0	58,6	1 021,0	194,0	9,3	20,1	24,1	50,1
97050500	33,3	76,0	1 379,0	772,0	44,1	4 224,0	–	17,8	12,3	28,8	70,7
97050604	20,7	47,5	1 252,0	435,0	18,3	1 848,0	155,0	7,8	6,6	15,5	20,6
97051600	20,7	69,9	730,0	474,0	25,1	2 925,0	182,5	16,3	8,2	21,4	18,4
97060710	18,8	48,9	1 037,0	–	29,3	2 666,0	138,9	15,1	4,4	11,7	12,1
97061115	27,9	134,9	2 534,0	1 288,0	68,7	7 305,0	–	28,2	16,2	9,1	–
97061317	5,3	62,7	–	–	32,3	3 721,0	–	8,9	8,1	7,6	33,4
97063000	82,2	78,8	–	1 532,6	–	–	–	–	4,3	–	–
97070413	40,0	98,0	–	–	–	–	–	–	–	–	–
<i>Moyenne</i>	29,1	70,6	1370,3	721,3	42,7	3291,4	167,6	17,4	10,2	21,1	45,9
<i>Ecart-type</i>	15,9	28,2	615,8	420,3	19,3	1904,0	25,2	10,0	6,8	14,1	37,1
<i>Minimum</i>	5,3	27,4	730,0	166,0	18,3	1021,0	138,9	7,8	3,7	7,6	12,1
<i>Maximum</i>	82,2	134,9	2534,0	1532,6	68,7	7305,0	194,0	36,1	31,8	50,6	116,1
<i>Médiane</i>	26,9	66,3	1271,0	668,8	38,2	2795,5	168,8	15,7	8,2	18,5	33,4
<i>Premier décile</i>	14,8	47,1	883,5	276,0	23,1	1599,9	143,7	8,6	4,4	8,7	15,9
<i>Dernier décile</i>	38,9	114,5	1956,5	1387,0	66,1	5148,3	190,6	30,6	17,4	35,3	88,9

Zinc

Pluie	TUILES			ARDOISE				TAZN	ZINC		
	TTRG	TTBP	TBPM	TARE	TARL	TARF	TARA		TZNE	TZNP	TZNS
96070504	1 210	1 740	–	802	–	–	–	–	4 160	–	–
96080614	1 830	5 290	–	1 990	–	–	–	–	10 980	–	–
96081017	1 480	1 960	–	–	–	–	–	–	–	–	–
96081116	1 070	1 790	–	670	–	–	–	–	3 710	–	–
96082017	6 810	6 540	–	2 130	–	–	–	–	16 900	–	–
96082200	1 510	1 610	–	510	–	–	–	–	4 410	–	–
96120308	3 450	5 830	–	1 890	–	–	–	–	10 530	–	–
97022412	1 060	3 160	–	1 260	–	–	–	–	4 790	–	–
97022503	2 110	3 000	–	1 210	–	–	–	–	5 510	–	–
97022615	2 760	5 420	–	1 380	–	–	–	–	5 570	–	–
97042514	10 280	22 000	–	8 850	3 440	220	–	66 600	37 700	52 600	45 600
97042620	5 120	6 110	740	2 100	810	191	1 280	9 700	14 500	16 500	13 600
97050500	7 310	7 380	610	3 000	1 590	104	–	19 230	16 200	19 410	17 580
97050604	1 690	2 160	410	810	390	36	410	4 460	4 540	7 870	6 530
97051600	2 700	3 530	390	2 490	1 360	78	820	5 880	6 110	8 000	5 230
97060710	1 200	2 150	180	–	580	130	480	4 960	2 930	4 850	1 730
97061115	5 930	6 600	520	2 650	1 380	270	–	12 100	11 500	16 100	–
97061317	1 280	1 470	–	–	400	60	–	3 300	3 670	4 870	4 490
97063000	1 690	2 400	–	760	–	–	–	–	4 310	–	–
97070413	1 780	1 860	–	–	–	–	–	–	–	–	–
<i>Moyenne</i>	3114	4600	475	2031	1244	136	748	15779	9334	16275	13537
<i>Ecart-type</i>	2593	4560	194	1976	1003	83	398	21193	8431	15717	15186
<i>Minimum</i>	1060	1470	180	510	390	36	410	3300	2930	4850	1730
<i>Maximum</i>	10280	22000	740	8850	3440	270	1280	66600	37700	52600	45600
<i>Médiane</i>	1805	3080	465	1635	1085	117	650	7790	5540	12050	6530
<i>Premier décile</i>	1187	1727	285	715	397	53	431	4112	3698	4864	3386
<i>Dernier décile</i>	6860	6678	675	2825	2145	235	1142	33441	16410	29367	28788

EAUX DE RUISSELLEMENT DES COURS INTERNES

Cadmium et Cuivre

Pluie	CADMIUM			CUIVRE		
	CGRA	CBET	CPAV	CGRA	CBET	CPAV
96070504	–	–	–	–	–	–
96080614	–	–	–	–	–	–
96081017	0,01	–	–	8,2	–	–
96081116	nd	–	0,05	6,7	–	5,2
96082017	–	–	–	–	–	–
96082200	0,01	–	–	6,7	–	–
96120308	–	–	–	–	–	–
97022412	–	0,03	–	–	4,7	–
97022503	–	0,06	–	–	3,2	–
97022615	–	0,07	–	–	5,8	–
97042514	–	0,01	0,78	–	7,8	28,5
97042620	–	–	0,48	–	–	15,2
97050500	–	0,01	–	–	6,0	–
97050604	–	0,28	0,38	–	6,8	11,7
97051600	–	0,39	0,23	–	9,3	5,9
97060710	–	0,38	–	–	12,1	–
97061115	–	0,04	0,36	–	18,3	18,0
97061317	0,01	–	0,24	13,2	–	7,6
97063000	–	–	–	–	–	–
97070413	–	–	–	–	–	–
<i>Moyenne</i>	0,01	0,14	0,36	8,7	8,2	13,2
<i>Ecart – type</i>	0,00	0,16	0,23	3,1	4,6	8,3
<i>Minimum</i>	0,01	0,01	0,05	6,7	3,2	5,2
<i>Maximum</i>	0,01	0,39	0,78	13,2	18,3	28,5
<i>Médiane</i>	0,01	0,06	0,36	7,5	6,8	11,7
<i>Premier décile</i>	0,01	0,01	0,16	6,7	4,4	5,6
<i>Dernier décile</i>	0,01	0,38	0,60	11,7	13,3	22,2

Plomb et Zinc

Pluie	PLOMB			ZINC		
	CGRA	CBET	CPAV	CGRA	CBET	CPAV
96070504	–	–	–	–	–	–
96080614	–	–	–	–	–	–
96081017	2,4	–	–	12	–	–
96081116	2,3	–	6,3	13	–	85
96082017	–	–	–	–	–	–
96082200	2,7	–	–	6	–	–
96120308	–	–	–	–	–	–
97022412	–	12,8	–	–	160	–
97022503	–	3,9	–	–	133	–
97022615	–	5,8	–	–	93	–
97042514	–	12,7	14,0	–	700	1 200
97042620	–	–	5,5	–	–	630
97050500	–	14,8	–	–	101	–
97050604	–	5,2	18,3	–	280	201
97051600	–	5,6	6,8	–	440	440
97060710	–	13,9	–	–	460	–
97061115	–	4,9	66,0	–	250	1 300
97061317	6,8	–	119,3	40	–	1 300
97063000	–	–	–	–	–	–
97070413	–	–	–	–	–	–
<i>Moyenne</i>	3,6	8,8	33,7	18	291	737
<i>Ecart – type</i>	2,2	4,5	43,3	15	205	526
<i>Minimum</i>	2,3	3,9	5,5	6	93	85
<i>Maximum</i>	6,8	14,8	119,3	40	700	1300
<i>Médiane</i>	2,6	5,8	14,0	13	250	630
<i>Premier décile</i>	2,3	4,7	6,0	8	99	155
<i>Dernier décile</i>	5,6	14,1	87,3	32	508	1300

EAUX DE RUISSELLEMENT DES CHAUSSEES

Cadmium

Pluie	Vieille du Temple		Duval		Turenne	
	AROS	AMBM	ADUV	ARDS	ASTA	ATUR
96070504	0,04	–	0,05	–	–	–
96080614	0,39	–	–	–	0,17	–
96081017	0,08	–	0,14	–	0,08	–
96081116	0,29	–	0,09	–	0,09	–
96082017	0,06	–	–	–	–	–
96082200	0,09	–	0,06	–	–	–
96120308	–	–	0,06	–	0,06	–
97022412	–	–	–	–	–	–
97022503	–	–	–	–	–	–
97022615	–	–	–	–	–	–
97042514	–	–	–	–	–	0,17
97042620	–	–	–	–	–	0,18
97050500	–	0,26	–	0,03	–	0,07
97050604	–	0,12	–	0,14	–	0,13
97051600	–	0,19	–	0,31	–	0,18
97060710	–	–	–	–	–	–
97061115	–	0,33	–	0,09	–	0,15
97061317	–	0,02	–	0,07	–	0,05
97063000	0,09	–	–	0,02	–	0,02
97070413	0,01	–	–	0,01	–	0,03
<i>Moyenne</i>	0,13	0,18	0,08	0,10	0,10	0,11
<i>Ecart – type</i>	0,13	0,12	0,04	0,10	0,05	0,07
<i>Minimum</i>	0,01	0,02	0,05	0,01	0,06	0,02
<i>Maximum</i>	0,39	0,33	0,14	0,31	0,17	0,18
<i>Médiane</i>	0,09	0,19	0,06	0,07	0,09	0,13
<i>Premier décile</i>	0,03	0,06	0,05	0,02	0,07	0,03
<i>Dernier décile</i>	0,32	0,30	0,12	0,21	0,15	0,18

Cuivre

Pluie	Vieille du Temple		Duval		Turenne	
	AROS	AMBM	ADUV	ARDS	ASTA	ATUR
96070504	8,8	–	9,7	–	–	–
96080614	28,7	–	–	–	33,2	–
96081017	5,9	–	16,6	–	14,1	–
96081116	23,4	–	25,9	–	14,0	–
96082017	38,0	–	–	–	–	–
96082200	15,3	–	18,9	–	–	–
96120308	–	–	13,9	–	15,1	–
97022412	–	–	–	–	–	–
97022503	–	–	–	–	–	–
97022615	–	–	–	–	–	–
97042514	–	–	–	–	–	45,5
97042620	–	–	–	–	–	47,4
97050500	–	60,9	–	70,7	–	35,7
97050604	–	22,3	–	36,8	–	26,8
97051600	–	26,3	–	60,9	–	36,5
97060710	–	–	–	–	–	–
97061115	–	59,6	–	44,2	–	41,8
97061317	–	11,5	–	13,7	–	19,6
97063000	14,5	–	–	8,0	–	12,0
97070413	10,2	–	–	10,1	–	8,9
<i>Moyenne</i>	18,1	36,1	17,0	34,9	19,1	30,5
<i>Ecart – type</i>	11,1	22,7	6,0	25,3	9,4	14,3
<i>Minimum</i>	5,9	11,5	9,7	8,0	14,0	8,9
<i>Maximum</i>	38,0	60,9	25,9	70,7	33,2	47,4
<i>Médiane</i>	14,9	26,3	16,6	36,8	14,6	35,7
<i>Premier décile</i>	7,9	15,8	11,4	9,3	14,0	11,4
<i>Dernier décile</i>	31,5	60,4	23,1	64,8	27,8	45,9

Plomb

Pluie	Vieille du Temple		Duval		Turenne	
	AROS	AMBM	ADUV	ARDS	ASTA	ATUR
96070504	4,8	–	0,4	–	–	–
96080614	9,6	–	–	–	6,2	–
96081017	4,8	–	2,0	–	6,4	–
96081116	16,7	–	2,3	–	4,3	–
96082017	22,5	–	–	–	–	–
96082200	6,7	–	2,3	–	–	–
96120308	–	–	6,5	–	9,4	–
97022412	–	–	–	–	–	–
97022503	–	–	–	–	–	–
97022615	–	–	–	–	–	–
97042514	–	–	–	–	–	9,6
97042620	–	–	–	–	–	6,5
97050500	–	9,0	–	16,5	–	12,2
97050604	–	1,9	–	3,2	–	3,7
97051600	–	1,9	–	5,8	–	4,2
97060710	–	–	–	–	–	–
97061115	–	5,5	–	9,5	–	14,2
97061317	–	1,4	–	3,9	–	13,9
97063000	3,3	–	–	0,1	–	2,1
97070413	5,4	–	–	2,8	–	4,5
<i>Moyenne</i>	9,2	3,9	2,7	6,0	6,6	7,9
<i>Ecart – type</i>	6,8	3,3	2,3	5,5	2,1	4,7
<i>Minimum</i>	3,3	1,4	0,4	0,1	4,3	2,1
<i>Maximum</i>	22,5	9,0	6,5	16,5	9,4	14,2
<i>Médiane</i>	6,1	1,9	2,3	3,9	6,3	6,5
<i>Premier décile</i>	4,4	1,6	1,0	1,7	4,9	3,4
<i>Dernier décile</i>	18,4	7,6	4,8	12,3	8,5	14,0

Zinc

Pluie	Vieille du Temple		Duval		Turenne	
	AROS	AMBM	ADUV	ARDS	ASTA	ATUR
96070504	122	–	43	–	–	–
96080614	1 020	–	–	–	340	–
96081017	101	–	167	–	124	–
96081116	510	–	120	–	140	–
96082017	330	–	–	–	–	–
96082200	158	–	80	–	–	–
96120308	–	–	125	–	150	–
97022412	–	–	–	–	–	–
97022503	–	–	–	–	–	–
97022615	–	–	–	–	–	–
97042514	–	–	–	–	–	400
97042620	–	–	–	–	–	470
97050500	–	3 270	–	300	–	255
97050604	–	880	–	260	–	240
97051600	–	1 130	–	900	–	430
97060710	–	–	–	–	–	–
97061115	–	2 370	–	340	–	350
97061317	–	910	–	230	–	240
97063000	220	–	–	170	–	200
97070413	250	–	–	160	–	200
<i>Moyenne</i>	339	1712	107	337	189	309
<i>Ecart – type</i>	305	1065	47	257	102	104
<i>Minimum</i>	101	880	43	160	124	200
<i>Maximum</i>	1020	3270	167	900	340	470
<i>Médiane</i>	235	1130	120	260	145	255
<i>Premier décile</i>	116	892	58	166	129	200
<i>Dernier décile</i>	663	2910	150	564	283	438

EAUX DE TEMPS DE PLUIE PRELEVEES A L'EXUTOIRE DU BASSIN VERSANT

Pluie	Cadmium	Cuivre	Plomb	Zinc
96070504	0,07	6,9	12,5	390
96080614	0,04	5,8	11,2	90
96081017	0,11	8,6	11,7	260
96081116	0,24	14,4	15,7	530
96082017	0,01	3,1	5,0	84
96082200	0,07	6,3	12,5	290
96120308	0,01	3,5	6,7	230
97022412	0,02	4,0	4,9	190
97022503	0,01	0,9	2,6	54
97022615	0,01	3,4	5,4	77
97042514	0,01	6,6	6,0	3 070
97042620	0,01	2,2	2,7	34
97050500	0,01	2,8	2,1	35
97050604	0,01	3,3	5,6	110
97051600	0,01	4,2	14,3	93
97060710	0,01	4,3	5,2	100
97061115	0,01	1,9	4,2	100
97061317	0,01	2,7	5,2	240
97063000	0,01	1,3	8,4	200
97070413	0,01	2,1	9,3	350
<i>Moyenne</i>	0,03	4,4	7,6	326
<i>Ecart – type</i>	0,06	3,1	4,1	659
<i>Minimum</i>	0,01	0,9	2,1	34
<i>Maximum</i>	0,24	14,4	15,7	3 070
<i>Médiane</i>	0,01	3,5	5,8	150
<i>Premier décile</i>	0,01	1,8	2,7	52
<i>Dernier décile</i>	0,07	7,1	12,7	404

Annexe IV.7 : Concentrations totales de Cadmium, de Cuivre, de Plomb et de Zinc dans les eaux de ruissellement étudiées sur le bassin versant du Marais du 05/07/1996 au 04/07/1997 ($\mu\text{g.l}^{-1}$)

EAUX DE RUISELLEMENT DE TOITURES

Cadmium

Pluie	TUILES			ARDOISE				TAZN	ZINC		
	TTRG	TTBP	TTBM	TARE	TARL	TARF	TARA		TZNE	TZNP	TZNS
96070504	1,04	1,31	–	0,61	–	–	–	–	3,55	–	–
96080614	0,55	2,95	–	0,56	–	–	–	–	7,63	–	–
96081017	0,43	1,30	–	–	–	–	–	–	–	–	–
96081116	0,22	1,59	–	0,58	–	–	–	–	4,41	–	–
96082017	0,59	3,95	–	0,42	–	–	–	–	9,57	–	–
96082200	0,46	1,36	–	0,11	–	–	–	–	3,23	–	–
96120308	0,24	3,62	–	0,21	–	–	–	–	7,69	–	–
97022412	0,54	2,01	–	0,47	–	–	–	–	4,28	–	–
97022503	0,32	1,61	–	0,53	–	–	–	–	4,06	–	–
97022615	0,64	3,03	–	0,35	–	–	–	–	4,08	–	–
97042514	0,92	31,88	–	1,33	–	–	–	–	30,17	–	–
97042620	1,18	4,39	1,03	0,39	0,30	0,70	0,76	0,54	11,64	8,71	15,73
97050500	0,67	4,49	0,47	0,47	0,13	0,38	–	0,75	10,89	7,62	13,79
97050604	0,22	0,97	0,14	0,10	0,06	0,14	0,10	0,17	2,57	2,56	4,52
97051600	0,43	1,91	0,82	0,67	0,27	0,50	0,27	0,26	3,89	2,16	3,26
97060710	0,42	1,56	0,35	–	0,28	0,48	0,28	0,27	2,13	2,03	2,01
97061115	0,46	3,62	0,71	0,50	0,26	0,78	–	0,57	6,59	5,42	–
97061317	0,02	0,91	–	–	0,67	0,22	–	0,56	1,96	2,38	3,00
97063000	0,11	1,36	–	0,18	–	–	–	–	3,08	–	–
97070413	0,07	0,89	–	–	–	–	–	–	–	–	–
<i>Moyenne</i>	0,48	3,74	0,59	0,47	0,28	0,46	0,35	0,45	6,75	4,41	7,05
<i>Ecart-type</i>	0,31	6,73	0,33	0,29	0,19	0,23	0,28	0,21	6,56	2,83	6,06
<i>Minimum</i>	0,02	0,89	0,14	0,10	0,06	0,14	0,10	0,17	1,96	2,03	2,01
<i>Maximum</i>	1,18	31,88	1,03	1,33	0,67	0,78	0,76	0,75	30,17	8,71	15,73
<i>Médiane</i>	0,45	1,76	0,59	0,47	0,27	0,48	0,28	0,54	4,18	2,56	3,89
<i>Premier décile</i>	0,11	0,96	0,25	0,15	0,10	0,19	0,15	0,22	2,44	2,11	2,51
<i>Dernier décile</i>	0,93	4,40	0,93	0,64	0,45	0,73	0,62	0,64	11,12	8,06	14,76

Cuivre

Pluie	TUILES			ARDOISE				TAZN	ZINC		
	TTRG	TTBP	TBMB	TARE	TARL	TARF	TARA		TZNE	TZNP	TZNS
96070504	38,4	61,7	–	13,7	–	–	–	–	18,3	–	–
96080614	168,2	113,2	–	38,0	–	–	–	–	84,0	–	–
96081017	91,4	43,5	–	–	–	–	–	–	–	–	–
96081116	50,1	69,5	–	22,9	–	–	–	–	58,5	–	–
96082017	81,1	144,0	–	36,4	–	–	–	–	31,6	–	–
96082200	19,6	36,0	–	10,4	–	–	–	–	10,5	–	–
96120308	31,0	60,9	–	8,1	–	–	–	–	11,5	–	–
97022412	23,5	63,5	–	25,7	–	–	–	–	28,7	–	–
97022503	54,1	70,0	–	27,0	–	–	–	–	21,4	–	–
97022615	40,3	75,9	–	25,0	–	–	–	–	12,0	–	–
97042514	148,5	76,8	–	54,1	48,1	637,4	33,2	208,6	247,2	51,3	664,1
97042620	233,7	106,0	1 253,4	35,9	28,6	493,9	–	95,8	103,9	58,2	407,3
97050500	105,3	107,1	579,7	26,8	13,3	473,3	10,0	138,4	17,5	27,1	325,1
97050604	40,4	28,9	226,2	10,1	16,7	152,8	27,0	57,3	14,1	19,7	148,2
97051600	88,9	53,0	307,5	33,2	20,7	312,5	30,0	81,9	25,0	20,9	115,7
97060710	87,4	40,1	256,3	–	30,4	395,9	–	77,5	20,4	23,5	99,3
97061115	130,9	143,5	418,6	43,9	47,2	755,7	–	163,6	57,3	64,3	–
97061317	11,1	42,8	–	–	25,5	184,2	–	42,0	16,6	20,7	128,5
97063000	59,7	60,9	–	24,3	–	–	–	–	25,3	–	–
97070413	36,0	55,9	–	–	–	–	–	–	–	–	–
<i>Moyenne</i>	77,0	72,7	507,0	27,2	28,8	425,7	25,1	108,1	44,7	35,7	269,7
<i>Ecart-type</i>	57,2	33,5	387,7	12,8	13,0	209,5	10,3	57,1	57,0	18,9	210,2
<i>Minimum</i>	11,1	28,9	226,2	8,1	13,3	152,8	10,0	42,0	10,5	19,7	99,3
<i>Maximum</i>	233,7	144,0	1 253,4	54,1	48,1	755,7	33,2	208,6	247,2	64,3	664,1
<i>Médiane</i>	56,9	62,6	363,1	26,3	27,1	434,6	28,5	88,9	23,2	25,3	148,2
<i>Premier décile</i>	23,1	39,7	241,3	10,3	15,7	174,8	15,1	52,7	11,9	20,4	109,1
<i>Dernier décile</i>	150,5	116,2	916,6	41,0	47,5	672,9	32,2	177,1	90,0	60,0	510,0

Plomb

Pluie	TUILES			ARDOISE				TAZN	ZINC		
	TTRG	TTBP	TTBM	TARE	TARL	TARF	TARA		TZNE	TZNP	TZNS
96070504	246,0	656,3	-	1 235,0	-	-	-	-	112,6	-	-
96080614	780,3	837,2	-	2 357,2	-	-	-	-	392,3	-	-
96081017	222,4	325,2	-	-	-	-	-	-	-	-	-
96081116	250,6	689,8	-	1 236,5	-	-	-	-	363,7	-	-
96082017	354,2	507,2	-	2 493,6	-	-	-	-	117,1	-	-
96082200	99,4	202,1	-	1 247,1	-	-	-	-	31,1	-	-
96120308	174,5	249,0	-	1 496,7	-	-	-	-	77,2	-	-
97022412	852,9	552,1	-	1 388,0	-	-	-	-	162,3	-	-
97022503	312,3	481,4	-	808,4	-	-	-	-	62,7	-	-
97022615	612,5	402,3	-	1 443,0	-	-	-	-	69,7	-	-
97042514	534,6	263,1	-	1 937,0	190,9	3 416,4	-	193,2	2 764,2	283,4	431,4
97042620	1 091,6	904,5	1 297,1	1 806,1	601,9	8 103,1	1 035,5	233,7	798,0	556,3	1 104,4
97050500	503,9	592,9	3 413,3	2 009,3	110,2	6 270,0	-	163,2	86,1	233,3	259,1
97050604	169,1	220,9	1 699,2	798,0	69,8	3 500,5	390,8	46,0	71,6	78,4	96,1
97051600	520,1	441,6	6 187,2	2 248,0	272,4	6 411,9	1 103,9	139,1	149,8	202,2	212,1
97060710	663,8	267,6	3 105,5	-	524,6	7 840,3	775,6	193,5	131,1	172,6	299,0
97061115	437,2	1 041,0	8 482,8	2 442,6	533,6	11 782,4	-	269,1	272,0	286,4	-
97061317	94,5	318,4	-	-	323,3	3 777,9	-	45,6	39,1	53,7	97,4
97063000	305,7	440,3	-	1 771,8	-	-	-	-	48,7	-	-
97070413	161,6	259,3	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<i>Moyenne</i>	419,4	482,6	4 030,9	1 669,9	328,3	6 387,8	826,5	160,4	319,4	233,3	357,1
<i>Ecart-type</i>	273,5	242,1	2 779,1	548,7	204,2	2 882,1	323,0	81,1	638,3	156,1	349,7
<i>Minimum</i>	94,5	202,1	1 297,1	798,0	69,8	3 416,4	390,8	45,6	31,1	53,7	96,1
<i>Maximum</i>	1091,6	1 041,0	8 482,8	2 493,6	601,9	11 782,4	1 103,9	269,1	2 764,2	556,3	1 104,4
<i>Médiane</i>	333,3	441,0	3 259,4	1 634,3	297,9	6 341,0	905,6	178,2	114,9	217,8	259,1
<i>Premier décile</i>	155,4	246,2	1 498,2	1 021,7	98,1	3 475,3	506,2	45,9	45,8	71,0	96,9
<i>Dernier décile</i>	787,6	843,9	7 335,0	2 399,9	554,1	9 206,9	1 083,4	244,3	514,0	367,4	700,6

Zinc

Pluie	TUILES			ARDOISE				TAZN	ZINC		
	TTRG	TTBP	TTBM	TARE	TARL	TARF	TARA		TZNE	TZNP	TZNS
96070504	1 569	2 109	–	802	–	–	–	–	4 779	–	–
96080614	3 731	5 806	–	2 171	–	–	–	–	15 797	–	–
96081017	1 751	2 254	–	–	–	–	–	–	–	–	–
96081116	1 813	2 333	–	2 514	–	–	–	–	9 566	–	–
96082017	6 833	6 712	–	2 141	–	–	–	–	20 912	–	–
96082200	2 975	1 952	–	851	–	–	–	–	5 165	–	–
96120308	4 074	6 384	–	2 215	–	–	–	–	11 203	–	–
97022412	3 244	3 793	–	1 272	–	–	–	–	5 885	–	–
97022503	2 203	3 029	–	1 218	–	–	–	–	5 539	–	–
97022615	2 857	5 450	–	1 396	–	–	–	–	5 604	–	–
97042514	11 666	31 653	–	8 909	3 462	222	–	66 985	38 062	53 376	45 950
97042620	6 448	6 568	746	2 113	958	440	1 292	11 433	18 272	21 543	20 474
97050500	7 517	8 109	618	3 022	1 605	125	–	20 885	18 169	22 134	19 106
97050604	1 713	2 172	418	820	397	57	414	4 493	5 591	7 930	6 591
97051600	3 072	3 599	503	2 544	1 764	127	908	5 926	6 227	8 045	5 436
97060710	2 332	2 412	223	–	1 057	223	908	5 458	3 739	6 401	3 529
97061115	6 952	7 676	615	3 021	1 868	507	–	15 488	14 514	20 138	–
97061317	1 430	1 765	–	–	663	117	–	3 683	3 996	5 289	5 060
97063000	1 725	2 460	–	770	–	–	–	–	4 580	–	–
97070413	1 982	2 128	–	–	–	–	–	–	–	–	–
<i>Moyenne</i>	3 794	5 418	521	2 236	1 472	227	881	16 794	10 978	18 107	15 164
<i>Ecart-type</i>	2 712	6 535	184	1 945	961	163	360	21 167	8 829	15 956	15 259
<i>Minimum</i>	1 430	1 765	223	770	397	57	414	3 683	3 739	5 289	3 529
<i>Maximum</i>	11 666	31 653	746	8 909	3 462	507	1 292	66 985	38 062	53 376	45 950
<i>Médiane</i>	2 916	3 314	559	2 127	1 331	175	908	8 680	6 056	14 092	6 591
<i>Premier décile</i>	1 699	2 093	321	811	583	99	562	4 250	4 405	6 067	4 448
<i>Dernier décile</i>	7 009	7 719	682	3 022	2 346	460	1 177	34 715	19 064	31 507	30 664

EAUX DE RUISSELLEMENT DES COURS INTERNES

Cadmium et Cuivre

Pluie	CADMIUM			CUIVRE		
	CGRA	CBET	CPAV	CGRA	CBET	CPAV
96070504	–	–	–	–	–	–
96080614	–	–	–	–	–	–
96081017	0,29	–	–	12,9	–	–
96081116	0,31	–	0,72	49,9	–	27,1
96082017	–	–	–	–	–	–
96082200	0,16	–	–	15,3	–	–
96120308	–	–	–	–	–	–
97022412	–	1,21	–	–	18,8	–
97022503	–	–	–	–	–	–
97022615	–	1,15	–	–	31,4	–
97042514	–	1,11	1,52	–	49,9	53,1
97042620	–	–	0,82	–	–	26,5
97050500	–	1,14	–	–	26,8	–
97050604	–	0,89	0,79	–	18,0	16,8
97051600	–	0,58	0,49	–	13,7	17,9
97060710	–	0,89	–	–	35,5	–
97061115	–	0,89	0,55	–	49,8	34,6
97061317	0,07	–	0,46	26,5	–	26,3
97063000	–	–	–	–	–	–
97070413	–	–	–	–	–	–
<i>Moyenne</i>	0,21	0,98	0,76	26,2	30,5	28,9
<i>Ecart – type</i>	0,11	0,21	0,36	16,9	14,0	12,3
<i>Minimum</i>	0,07	0,58	0,46	12,9	13,7	16,8
<i>Maximum</i>	0,31	1,21	1,52	49,9	49,9	53,1
<i>Médiane</i>	0,23	1,00	0,72	20,9	29,1	26,5
<i>Premier décile</i>	0,10	0,80	0,48	13,6	16,7	17,5
<i>Dernier décile</i>	0,30	1,17	1,10	42,9	49,8	42,0

Plomb et Zinc

Pluie	PLOMB			ZINC		
	CGRA	CBET	CPAV	CGRA	CBET	CPAV
96070504	–	–	–	–	–	–
96080614	–	–	–	–	–	–
96081017	82,8	–	–	77	–	–
96081116	225,4	–	143,9	344	–	1 359
96082017	–	–	–	–	–	–
96082200	64,0	–	–	57	–	–
96120308	–	–	–	–	–	–
97022412	–	107,1	–	–	635	–
97022503	–	–	–	–	–	–
97022615	–	145,3	–	–	587	–
97042514	–	95,4	128,8	–	890	1 361
97042620	–	–	130,4	–	–	810
97050500	–	117,3	–	–	539	–
97050604	–	76,2	71,2	–	382	353
97051600	–	49,4	102,7	–	488	626
97060710	–	54,2	–	–	720	–
97061115	–	121,7	251,9	–	567	1 515
97061317	71,2	–	387,3	78	–	1 594
97063000	–	–	–	–	–	–
97070413	–	–	–	–	–	–
<i>Moyenne</i>	110,9	95,8	173,7	139	601	1 088
<i>Ecart – type</i>	76,8	33,8	109,6	137	153	486
<i>Minimum</i>	64,0	49,4	71,2	57	382	353
<i>Maximum</i>	225,4	145,3	387,3	344	890	1 594
<i>Médiane</i>	77,0	101,3	130,4	78	577	1 359
<i>Premier décile</i>	66,2	52,8	90,1	63	456	517
<i>Dernier décile</i>	182,6	128,8	306,1	264	771	1 547

EAUX DE RUISSELLEMENT DES CHAUSSEES

Cadmium

Pluie	Vieille du Temple		Duval		Turenne	
	AROS	AMBM	ADUV	ARDS	ASTA	ATUR
96070504	1,15	–	0,35	–	–	–
96080614	1,76	–	–	–	0,52	–
96081017	0,77	–	0,72	–	0,47	–
96081116	1,31	–	0,80	–	1,50	–
96082017	0,86	–	–	–	–	–
96082200	0,63	–	0,39	–	–	–
96120308	–	–	0,38	–	0,87	–
97022412	–	–	–	–	–	–
97022503	–	–	–	–	–	–
97022615	–	–	–	–	–	–
97042514	–	–	–	–	–	0,80
97042620	–	–	–	–	–	0,68
97050500	–	0,61	–	0,48	–	0,25
97050604	–	0,34	–	0,60	–	0,37
97051600	–	0,39	–	0,69	–	0,39
97060710	–	–	–	–	–	–
97061115	–	0,37	–	0,52	–	0,49
97061317	–	0,33	–	0,49	–	0,18
97063000	0,45	–	–	0,24	–	0,36
97070413	0,54	–	–	0,19	–	0,24
<i>Moyenne</i>	0,93	0,41	0,53	0,46	0,84	0,42
<i>Ecart – type</i>	0,44	0,12	0,21	0,18	0,47	0,21
<i>Minimum</i>	0,45	0,33	0,35	0,19	0,47	0,18
<i>Maximum</i>	1,76	0,61	0,80	0,69	1,50	0,80
<i>Médiane</i>	0,82	0,37	0,39	0,49	0,70	0,37
<i>Premier décile</i>	0,51	0,33	0,36	0,22	0,49	0,23
<i>Dernier décile</i>	1,45	0,52	0,77	0,64	1,31	0,70

Cuivre

Pluie	Vieille du Temple		Duval		Turenne	
	AROS	AMBM	ADUV	ARDS	ASTA	ATUR
96070504	122,3	–	43,1	–	–	–
96080614	190,7	–	–	–	106,5	–
96081017	60,5	–	47,4	–	64,5	–
96081116	83,3	–	65,4	–	96,8	–
96082017	101,2	–	–	–	–	–
96082200	48,3	–	35,9	–	–	–
96120308	–	–	44,4	–	93,5	–
97022412	–	–	–	–	–	–
97022503	–	–	–	–	–	–
97022615	–	–	–	–	–	–
97042514	–	–	–	–	–	71,9
97042620	–	–	–	–	–	68,5
97050500	–	61,3	–	72,5	–	50,6
97050604	–	27,9	–	45,5	–	31,3
97051600	–	27,1	–	61,3	–	37,1
97060710	–	–	–	–	–	–
97061115	–	62,9	–	75,0	–	88,9
97061317	–	58,6	–	89,9	–	57,5
97063000	113,6	–	–	56,1	–	81,5
97070413	89,4	–	–	53,5	–	62,4
<i>Moyenne</i>	101,2	47,6	47,2	64,8	90,3	61,1
<i>Ecart – type</i>	44,0	18,4	11,0	15,2	18,1	19,2
<i>Minimum</i>	48,3	27,1	35,9	45,5	64,5	31,3
<i>Maximum</i>	190,7	62,9	65,4	89,9	106,5	88,9
<i>Médiane</i>	95,3	58,6	44,4	61,3	95,2	62,4
<i>Premier décile</i>	56,8	27,4	38,8	50,3	73,2	35,9
<i>Dernier décile</i>	142,8	62,3	58,2	81,0	103,6	83,0

Plomb

Pluie	Vieille du Temple		Duval		Turenne	
	AROS	AMBM	ADUV	ARDS	ASTA	ATUR
96070504	523,0	–	104,6	–	–	–
96080614	356,4	–	–	–	129,3	–
96081017	139,8	–	115,9	–	131,0	–
96081116	171,2	–	104,7	–	197,3	–
96082017	216,5	–	–	–	–	–
96082200	153,2	–	104,0	–	–	–
96120308	–	–	156,0	–	271,4	–
97022412	–	–	–	–	–	–
97022503	–	–	–	–	–	–
97022615	–	–	–	–	–	–
97042514	–	–	–	–	–	134,2
97042620	–	–	–	–	–	253,8
97050500	–	113,2	–	117,9	–	70,6
97050604	–	97,7	–	156,6	–	127,7
97051600	–	95,4	–	148,3	–	128,1
97060710	–	–	–	–	–	–
97061115	–	47,9	–	136,3	–	239,8
97061317	–	100,7	–	243,6	–	149,6
97063000	176,3	–	–	97,4	–	195,7
97070413	449,8	–	–	124,6	–	267,2
<i>Moyenne</i>	273,3	91,0	117,0	146,4	182,3	174,1
<i>Ecart – type</i>	149,1	25,0	22,3	47,2	67,3	68,0
<i>Minimum</i>	139,8	47,9	104,0	97,4	129,3	70,6
<i>Maximum</i>	523,0	113,2	156,0	243,6	271,4	267,2
<i>Médiane</i>	196,4	97,7	104,7	136,3	164,2	149,6
<i>Premier décile</i>	149,2	66,9	104,2	109,7	129,8	116,3
<i>Dernier décile</i>	471,8	108,2	140,0	191,4	249,2	256,5

Zinc

Pluie	Vieille du Temple		Duval		Turenne	
	AROS	AMBM	ADUV	ARDS	ASTA	ATUR
96070504	956	–	246	–	–	–
96080614	2 312	–	–	–	602	–
96081017	541	–	478	–	327	–
96081116	1 246	–	550	–	3 839	–
96082017	813	–	–	–	–	–
96082200	1 006	–	289	–	–	–
96120308	–	–	514	–	595	–
97022412	–	–	–	–	–	–
97022503	–	–	–	–	–	–
97022615	–	–	–	–	–	–
97042514	–	–	–	–	–	485
97042620	–	–	–	–	–	671
97050500	–	3 640	–	433	–	328
97050604	–	1 080	–	453	–	360
97051600	–	1 298	–	1 147	–	527
97060710	–	–	–	–	–	–
97061115	–	2 381	–	682	–	662
97061317	–	1 383	–	571	–	370
97063000	460	–	–	313	–	504
97070413	693	–	–	332	–	462
<i>Moyenne</i>	1 003	1 956	415	562	1 341	485
<i>Ecart – type</i>	587	1 066	138	289	1 670	124
<i>Minimum</i>	460	1 080	246	313	327	328
<i>Maximum</i>	2 312	3 640	550	1 147	3 839	671
<i>Médiane</i>	885	1 383	478	453	599	485
<i>Premier décile</i>	517	1 167	263	324	407	354
<i>Dernier décile</i>	1 566	3 136	536	868	2 868	664

EAUX DE TEMPS DE PLUIE PRELEVEES A L'EXUTOIRE DU BASSIN VERSANT

Pluie	Cadmium	Cuivre	Plomb	Zinc
96070504	0,75	95,3	176,5	1 157
96080614	2,52	268,8	336,5	3 420
96081017	1,57	112,0	220,7	1 566
96081116	2,44	144,5	363,6	2 495
96082017	4,78	258,7	281,7	3 503
96082200	1,04	73,4	156,1	1 025
96120308	0,81	96,9	152,1	1 495
97022412	2,66	169,6	504,7	2 739
97022503	2,04	103,9	291,5	1 712
97022615	1,07	78,9	117,4	1 223
97042514	3,30	127,0	154,0	5 389
97042620	4,92	208,0	376,8	3 334
97050500	2,02	195,3	174,6	2 310
97050604	0,95	51,5	146,2	1 018
97051600	1,32	117,7	413,7	1 957
97060710	1,66	140,5	210,6	1 964
97061115	2,76	129,6	154,4	2 758
97061317	1,45	100,8	232,3	1 345
97063000	0,58	116,6	295,2	1 388
97070413	0,95	80,9	218,4	1 046
<i>Moyenne</i>	1,98	133,5	248,9	2 142
<i>Ecart – type</i>	1,25	59,3	105,8	1 126
<i>Minimum</i>	0,58	51,5	117,4	1 018
<i>Maximum</i>	4,92	268,8	504,7	5 389
<i>Médiane</i>	1,62	117,2	219,6	1 835
<i>Premier décile</i>	0,80	78,4	151,5	1 044
<i>Dernier décile</i>	3,45	213,1	380,5	3 428

Annexe IV.8 : Teneurs de Cadmium, de Cuivre, de Plomb et de Zinc des particules présentes dans les eaux de ruissellement étudiées sur le bassin versant du Marais du 05/07/1996 au 04/07/1997 (mg.kg⁻¹ m.s.)

EAUX DE RUISELLEMENT DE TOITURES

Cadmium

Pluie	TUILES			ARDOISE				TAZN	ZINC		
	TTRG	TTBP	TTBM	TARE	TARL	TARF	TARA		TZNE	TZNP	TZNS
96070504	0,073	0,018	–	0,024	–	–	–	–	0,154	–	–
96080614	0,002	0,007	–	0,004	–	–	–	–	0,018	–	–
96081017	0,011	0,013	–	–	–	–	–	–	–	–	–
96081116	0,006	0,016	–	0,041	–	–	–	–	0,063	–	–
96082017	0,004	0,018	–	0,003	–	–	–	–	0,048	–	–
96082200	0,054	0,026	–	0,004	–	–	–	–	0,076	–	–
96120308	0,003	0,045	–	0,009	–	–	–	–	0,074	–	–
97022412	0,005	0,012	–	0,009	–	–	–	–	0,045	–	–
97022503	0,018	0,026	–	0,030	–	–	–	–	0,106	–	–
97022615	0,013	0,013	–	0,011	–	–	–	–	0,073	–	–
97042514	0,003	0,051	–	0,004	0,011	0,159	–	0,002	0,033	0,020	0,040
97042620	0,002	0,010	0,010	0,001	0,003	0,002	0,014	0,007	0,021	0,021	0,024
97050500	0,004	0,023	0,000	0,002	0,005	0,001	–	0,004	0,112	0,043	0,104
97050604	0,002	0,005	0,001	0,001	0,011	0,002	0,008	0,008	0,014	0,007	0,018
97051600	0,003	0,011	0,002	0,004	0,006	0,007	0,003	0,001	0,009	0,011	0,011
97060710	0,005	0,013	0,004	–	0,007	0,003	0,010	0,000	0,026	0,014	0,013
97061115	0,002	0,006	0,009	0,005	0,003	0,013	–	0,000	0,047	0,024	–
97061317	0,007	0,004	–	–	0,020	0,011	–	0,168	0,014	0,102	0,010
97063000	0,002	0,003	–	0,012	–	–	–	–	0,016	–	–
97070413	0,009	0,005	–	–	–	–	–	–	–	–	–
<i>Moyenne</i>	0,011	0,016	0,004	0,010	0,008	0,025	0,009	0,024	0,053	0,030	0,031
<i>Ecart-type</i>	0,019	0,013	0,004	0,012	0,006	0,054	0,005	0,058	0,040	0,031	0,034
<i>Minimum</i>	0,002	0,003	0,000	0,001	0,003	0,001	0,003	0,000	0,009	0,007	0,010
<i>Maximum</i>	0,073	0,051	0,010	0,041	0,020	0,159	0,014	0,168	0,154	0,102	0,104
<i>Médiane</i>	0,005	0,013	0,003	0,005	0,007	0,005	0,009	0,003	0,046	0,021	0,018
<i>Premier décile</i>	0,002	0,005	0,001	0,002	0,003	0,002	0,005	0,000	0,014	0,010	0,011
<i>Dernier décile</i>	0,022	0,028	0,010	0,027	0,014	0,057	0,013	0,056	0,108	0,061	0,066

Cuivre

Pluie	TUILES			ARDOISE				TAZN	ZINC		
	TTRG	TTBP	TTBM	TARE	TARL	TARF	TARA		TZNE	TZNP	TZNS
96070504	3,1	1,9	–	1,4	–	–	–	–	1,5	–	–
96080614	0,8	0,8	–	0,2	–	–	–	–	0,5	–	–
96081017	2,4	1,0	–	–	–	–	–	–	–	–	–
96081116	1,9	1,4	–	0,6	–	–	–	–	1,2	–	–
96082017	2,4	1,6	–	0,6	–	–	–	–	0,5	–	–
96082200	1,6	1,6	–	0,3	–	–	–	–	0,6	–	–
96120308	1,7	3,0	–	0,4	–	–	–	–	1,3	–	–
97022412	0,0	1,2	–	0,6	–	–	–	–	0,9	–	–
97022503	2,5	4,1	–	1,7	–	–	–	–	2,9	–	–
97022615	0,6	2,0	–	1,0	–	–	–	–	0,6	–	–
97042514	1,1	0,0	–	0,2	0,2	4,8	–	0,8	3,4	0,3	4,0
97042620	0,4	0,8	13,0	0,2	0,0	2,4	0,6	1,8	0,4	0,2	1,4
97050500	0,5	1,9	7,3	0,0	0,7	5,4	–	2,6	0,5	0,0	6,9
97050604	0,0	1,1	5,5	0,0	0,0	2,5	1,1	0,2	0,7	0,0	8,8
97051600	0,4	1,3	1,9	0,1	0,1	5,7	0,7	0	0,5	0,1	2,9
97060710	1,1	0,6	2,1	–	0,7	1,2	0,9	1,9	0,9	0,8	1,2
97061115	0,5	2,2	0,8	1,2	0,6	6,7	–	3,5	1,3	1,6	–
97061317	2,8	1,6	–	–	0,6	3,2	–	8,0	1,7	2,2	3,6
97063000	4,2	1,6	–	2,0	–	–	–	–	4,0	–	–
97070413	3,4	4,1	–	–	–	–	–	–	–	–	–
<i>Moyenne</i>	1,6	1,7	5,1	0,7	0,4	4,0	0,8	2,4	1,3	0,7	4,1
<i>Ecart-type</i>	1,2	1,0	4,6	0,6	0,3	1,9	0,2	2,6	1,1	0,8	2,8
<i>Minimum</i>	0,0	0,0	0,8	0,0	0,0	1,2	0,6	0,0	0,4	0,0	1,2
<i>Maximum</i>	4,2	4,1	13,0	2,0	0,7	6,7	1,1	8,0	4,0	2,2	8,8
<i>Médiane</i>	1,4	1,6	3,8	0,5	0,4	4,0	0,8	1,9	0,9	0,3	3,6
<i>Premier décile</i>	0,4	0,8	1,4	0,1	0,0	2,0	0,6	0,1	0,5	0,0	1,3
<i>Dernier décile</i>	3,1	3,1	10,2	1,6	0,7	6,0	1,0	4,9	3,1	1,8	7,7

Plomb

Pluie	TUILES			ARDOISE				TAZN	ZINC		
	TTRG	TTBP	TBPM	TARE	TARL	TARF	TARA		TZNE	TZNP	TZNS
96070504	17,0	24,0	–	67,7	–	–	–	–	10,3	–	–
96080614	4,7	9,2	–	25,7	–	–	–	–	3,0	–	–
96081017	6,9	10,6	–	–	–	–	–	–	–	–	–
96081116	10,7	15,2	–	54,6	–	–	–	–	8,6	–	–
96082017	13,7	10,1	–	41,3	–	–	–	–	3,5	–	–
96082200	11,7	14,9	–	50,0	–	–	–	–	4,2	–	–
96120308	14,1	20,6	–	86,4	–	–	–	–	10,1	–	–
97022412	11,3	13,3	–	36,0	–	–	–	–	5,6	–	–
97022503	19,2	36,1	–	36,1	–	–	–	–	8,1	–	–
97022615	17,2	12,3	–	49,1	–	–	–	–	4,4	–	–
97042514	4,7	0,3	–	20,9	4,0	139,5	–	2,4	41,6	3,9	5,9
97042620	4,2	7,5	0,2	26,9	7,3	47,1	24,2	12,2	4,1	5,3	4,2
97050500	7,6	13,6	73,4	51,6	8,7	67,5	–	4,6	4,6	7,2	8,2
97050604	9,6	11,2	51,4	50,4	13,5	69,4	39,3	5,5	12,0	6,7	11,4
97051600	8,9	12,9	35,2	27,1	10,5	128,7	30,6	5,0	6,6	7,5	7,9
97060710	9,9	5,7	44,8	–	13,8	56,6	24,6	7,9	7,0	8,6	4,7
97061115	7,6	17,3	133,1	62,7	10,9	131,7	–	11,3	8,0	10,7	–
97061317	47,0	17,8	–	–	8,8	3,1	–	15,3	4,1	7,1	5,5
97063000	23,0	14,3	–	23,4	–	–	–	–	7,8	–	–
97070413	16,4	21,5	–	–	–	–	–	–	–	–	–
<i>Moyenne</i>	13,3	14,4	56,4	44,4	9,7	80,5	29,7	8,0	8,5	7,1	6,8
<i>Ecart-type</i>	9,5	7,5	44,6	18,2	3,2	48,4	7,1	4,5	8,7	2,0	2,5
<i>Minimum</i>	4,2	0,3	0,2	20,9	4,0	3,1	24,2	2,4	3,0	3,9	4,2
<i>Maximum</i>	47,0	36,1	133,1	86,4	13,8	139,5	39,3	15,3	41,6	10,7	11,4
<i>Médiane</i>	11,0	13,5	48,1	45,2	9,7	68,5	27,6	6,7	6,8	7,2	5,9
<i>Premier décile</i>	4,7	7,3	17,7	24,6	6,3	33,9	24,3	3,9	3,9	4,9	4,5
<i>Dernier décile</i>	19,6	21,8	103,3	65,2	13,6	134,0	36,7	13,1	10,8	9,2	9,5

Zinc

Pluie	TUILES			ARDOISE				TAZN	ZINC		
	TTRG	TTBP	TBPM	TARE	TARL	TARF	TARA		TZNE	TZNP	TZNS
96070504	29,1	15,1	–	12,3	–	–	–	–	61,9	–	–
96080614	11,8	6,1	–	2,7	–	–	–	–	37,9	–	–
96081017	9,6	11,3	–	–	–	–	–	–	–	–	–
96081116	37,1	13,1	–	148,7	–	–	–	–	140,4	–	–
96082017	1,0	4,4	–	0,4	–	–	–	–	129,4	–	–
96082200	232,5	41,7	–	40,1	–	–	–	–	130,2	–	–
96120308	64,3	66,8	–	47,8	–	–	–	–	102,0	–	–
97022412	16,0	16,0	–	0,3	–	–	–	–	40,3	–	–
97022503	6,0	2,5	–	0,5	–	–	–	–	4,3	–	–
97022615	2,8	1,0	–	0,7	–	–	–	–	2,3	–	–
97042514	13,0	22,6	–	1,1	0,7	0,3	–	5,9	5,5	13,1	6,6
97042620	5,2	4,0	0,1	0,2	2,0	1,7	0,3	94,2	19,9	50,1	27,2
97050500	3,3	19,1	0,3	0,9	1,9	0,7	–	52,9	123,9	95,9	66,3
97050604	1,5	0,8	0,9	1,3	1,8	0,9	0,7	4,6	194,7	6,4	9,2
97051600	6,6	2,4	0,7	0,8	17,2	1,8	2,9	1,9	5,4	1,9	8,4
97060710	17,3	6,8	0,9	–	13,3	1,0	16,5	22,1	44,4	82,5	29,7
97061115	18,9	20,5	2,1	20,1	11,5	7,0	–	158,3	93,9	155,3	–
97061317	79,1	20,5	–	–	7,9	3,1	–	159,7	43,5	64,4	49,1
97063000	3,6	2,4	–	1,0	–	–	–	–	47,4	–	–
97070413	27,3	35,8	–	–	–	–	–	–	–	–	–
<i>Moyenne</i>	29,3	15,6	0,8	17,4	7,0	2,1	5,1	62,5	68,2	58,7	28,1
<i>Ecart-type</i>	52,2	16,6	0,7	38,0	6,4	2,2	7,7	67,2	57,2	52,7	22,8
<i>Minimum</i>	1,0	0,8	0,1	0,2	0,7	0,3	0,3	1,9	2,3	1,9	6,6
<i>Maximum</i>	232,5	66,8	2,1	148,7	17,2	7,0	16,5	159,7	194,7	155,3	66,3
<i>Médiane</i>	12,4	12,2	0,8	1,1	5,0	1,4	1,8	37,5	45,9	57,3	27,2
<i>Premier décile</i>	2,7	2,3	0,2	0,4	1,5	0,6	0,4	3,8	5,1	5,1	7,7
<i>Dernier décile</i>	65,8	36,4	1,5	44,0	14,5	4,3	12,4	158,7	133,3	113,7	56,0

EAUX DE RUISSELLEMENT DES COURS INTERNES

Cadmium et Cuivre

Pluie	CADMIUM			CUIVRE		
	CGRA	CBET	CPAV	CGRA	CBET	CPAV
96070504	–	–	–	–	–	–
96080614	–	–	–	–	–	–
96081017	0,002	–	–	0,0	–	–
96081116	0,001	–	0,027	0,1	–	0,9
96082017	–	–	–	–	–	–
96082200	0,001	–	–	0,1	–	–
96120308	–	–	–	–	–	–
97022412	–	0,016	–	–	0,2	–
97022503	–	–	–	–	–	–
97022615	–	0,029	–	–	0,7	–
97042514	–	0,009	0,008	–	0,4	0,3
97042620	–	–	0,005	–	–	0,2
97050500	–	0,008	–	–	0,2	–
97050604	–	0,007	0,016	–	0,1	0,2
97051600	–	0,010	0,010	–	0,2	0,5
97060710	–	0,011	–	–	0,5	–
97061115	–	0,010	0,009	–	0,4	0,8
97061317	0,001	–	0,013	0,3	–	1,1
97063000	–	–	–	–	–	–
97070413	–	–	–	–	–	–
<i>Moyenne</i>	0,001	0,013	0,013	0,1	0,3	0,6
<i>Ecart – type</i>	0,001	0,007	0,007	0,1	0,2	0,4
<i>Minimum</i>	0,001	0,007	0,005	0,0	0,1	0,2
<i>Maximum</i>	0,002	0,029	0,027	0,3	0,7	1,1
<i>Médiane</i>	0,001	0,010	0,010	0,1	0,3	0,5
<i>Premier décile</i>	0,001	0,008	0,007	0,0	0,2	0,2
<i>Dernier décile</i>	0,002	0,020	0,020	0,2	0,6	1,0

Plomb et Zinc

Pluie	PLOMB			ZINC		
	CGRA	CBET	CPAV	CGRA	CBET	CPAV
96070504	–	–	–	–	–	–
96080614	–	–	–	–	–	–
96081017	0,5	–	–	0,4	–	–
96081116	0,5	–	5,6	0,7	–	52,2
96082017	–	–	–	–	–	–
96082200	0,5	–	–	0,4	–	–
96120308	–	–	–	–	–	–
97022412	–	1,3	–	–	6,6	–
97022503	–	–	–	–	–	–
97022615	–	3,7	–	–	13,1	–
97042514	–	0,7	1,2	–	1,6	1,7
97042620	–	–	1,7	–	–	2,5
97050500	–	0,7	–	–	3,2	–
97050604	–	0,8	2,1	–	1,2	5,9
97051600	–	2,4	3,8	–	2,6	7,4
97060710	–	0,9	–	–	5,7	–
97061115	–	1,3	9,0	–	3,6	10,4
97061317	1,5	–	15,9	0,9	–	17,4
97063000	–	–	–	–	–	–
97070413	–	–	–	–	–	–
<i>Moyenne</i>	0,8	1,5	5,6	0,6	4,7	13,9
<i>Ecart – type</i>	0,5	1,1	5,3	0,2	3,9	17,7
<i>Minimum</i>	0,5	0,7	1,2	0,4	1,2	1,7
<i>Maximum</i>	1,5	3,7	15,9	0,9	13,1	52,2
<i>Médiane</i>	0,5	1,1	3,8	0,6	3,4	7,4
<i>Premier décile</i>	0,5	0,7	1,5	0,4	1,5	2,2
<i>Dernier décile</i>	1,2	2,8	11,8	0,8	8,6	31,3

EAUX DE RUISSELLEMENT DES CHAUSSEES

Cadmium

Pluie	Vieille du Temple		Duval		Turenne	
	AROS	AMBM	ADUV	ARDS	ASTA	ATUR
96070504	0,005	–	0,007	–	–	–
96080614	0,004	–	–	–	0,003	–
96081017	0,006	–	0,009	–	0,006	–
96081116	0,013	–	0,017	–	0,026	–
96082017	0,004	–	–	–	–	–
96082200	0,005	–	0,006	–	–	–
96120308	–	–	0,003	–	0,004	–
97022412	–	–	–	–	–	–
97022503	–	–	–	–	–	–
97022615	–	–	–	–	–	–
97042514	–	–	–	–	–	0,008
97042620	–	–	–	–	–	0,005
97050500	–	0,004	–	0,003	–	0,005
97050604	–	0,004	–	0,006	–	0,005
97051600	–	0,004	–	0,005	–	0,004
97060710	–	–	–	–	–	–
97061115	–	0,001	–	0,003	–	0,003
97061317	–	0,003	–	0,004	–	0,004
97063000	0,004	–	–	0,004	–	0,003
97070413	0,003	–	–	0,003	–	0,004
<i>Moyenne</i>	0,006	0,003	0,008	0,004	0,010	0,005
<i>Ecart – type</i>	0,003	0,001	0,005	0,001	0,011	0,002
<i>Minimum</i>	0,003	0,001	0,003	0,003	0,003	0,003
<i>Maximum</i>	0,013	0,004	0,017	0,006	0,026	0,008
<i>Médiane</i>	0,005	0,004	0,007	0,004	0,005	0,004
<i>Premier décile</i>	0,004	0,002	0,004	0,003	0,003	0,003
<i>Dernier décile</i>	0,008	0,004	0,014	0,005	0,020	0,006

Cuivre

Pluie	Vieille du Temple		Duval		Turenne	
	AROS	AMBM	ADUV	ARDS	ASTA	ATUR
96070504	0,5	–	0,8	–	–	–
96080614	0,5	–	–	–	0,7	–
96081017	0,5	–	0,5	–	0,8	–
96081116	0,8	–	0,9	–	1,5	–
96082017	0,3	–	–	–	–	–
96082200	0,3	–	0,3	–	–	–
96120308	–	–	0,3	–	0,4	–
97022412	–	–	–	–	–	–
97022503	–	–	–	–	–	–
97022615	–	–	–	–	–	–
97042514	–	–	–	–	–	0,3
97042620	–	–	–	–	–	0,2
97050500	–	0,0	–	0,0	–	0,4
97050604	–	0,1	–	0,1	–	0,1
97051600	–	0,0	–	0,0	–	0,0
97060710	–	–	–	–	–	–
97061115	–	0,1	–	0,2	–	0,5
97061317	–	0,5	–	0,8	–	1,1
97063000	1,0	–	–	0,8	–	0,6
97070413	0,5	–	–	0,8	–	1,0
<i>Moyenne</i>	0,6	0,1	0,6	0,4	0,9	0,5
<i>Ecart – type</i>	0,2	0,2	0,3	0,4	0,5	0,4
<i>Minimum</i>	0,3	0,0	0,3	0,0	0,4	0,0
<i>Maximum</i>	1,0	0,5	0,9	0,8	1,5	1,1
<i>Médiane</i>	0,5	0,1	0,5	0,2	0,8	0,4
<i>Premier décile</i>	0,3	0,0	0,3	0,0	0,5	0,1
<i>Dernier décile</i>	0,9	0,3	0,9	0,8	1,3	1,0

Plomb

Pluie	Vieille du Temple		Duval		Turenne	
	AROS	AMBM	ADUV	ARDS	ASTA	ATUR
96070504	2,4	–	2,6	–	–	–
96080614	1,0	–	–	–	1,2	–
96081017	1,2	–	1,7	–	2,1	–
96081116	2,0	–	2,5	–	3,6	–
96082017	0,9	–	–	–	–	–
96082200	1,3	–	1,8	–	–	–
96120308	–	–	1,6	–	1,4	–
97022412	–	–	–	–	–	–
97022503	–	–	–	–	–	–
97022615	–	–	–	–	–	–
97042514	–	–	–	–	–	1,6
97042620	–	–	–	–	–	2,4
97050500	–	1,2	–	0,7	–	1,5
97050604	–	1,6	–	1,9	–	2,6
97051600	–	1,8	–	1,9	–	2,3
97060710	–	–	–	–	–	–
97061115	–	0,8	–	0,9	–	2,2
97061317	–	1,1	–	2,5	–	4,0
97063000	1,7	–	–	1,7	–	1,5
97070413	2,9	–	–	2,1	–	4,9
<i>Moyenne</i>	1,7	1,3	2,0	1,7	2,1	2,6
<i>Ecart – type</i>	0,7	0,4	0,5	0,6	1,1	1,2
<i>Minimum</i>	0,9	0,8	1,6	0,7	1,2	1,5
<i>Maximum</i>	2,9	1,8	2,6	2,5	3,6	4,9
<i>Médiane</i>	1,5	1,2	1,8	1,9	1,8	2,3
<i>Premier décile</i>	1,0	0,9	1,6	0,8	1,3	1,5
<i>Dernier décile</i>	2,6	1,7	2,6	2,3	3,2	4,2

Zinc

Pluie	Vieille du Temple		Duval		Turenne	
	AROS	AMBM	ADUV	ARDS	ASTA	ATUR
96070504	3,9	–	5,0	–	–	–
96080614	3,6	–	–	–	2,6	–
96081017	4,1	–	4,6	–	3,4	–
96081116	9,4	–	10,3	–	69,1	–
96082017	2,3	–	–	–	–	–
96082200	7,8	–	3,6	–	–	–
96120308	–	–	4,1	–	2,3	–
97022412	–	–	–	–	–	–
97022503	–	–	–	–	–	–
97022615	–	–	–	–	–	–
97042514	–	–	–	–	–	1,1
97042620	–	–	–	–	–	2,0
97050500	–	4,2	–	1,0	–	1,8
97050604	–	3,4	–	2,4	–	2,5
97051600	–	3,2	–	3,4	–	1,8
97060710	–	–	–	–	–	–
97061115	–	0,2	–	2,5	–	3,0
97061317	–	5,1	–	3,6	–	3,9
97063000	2,4	–	–	2,5	–	2,4
97070413	2,9	–	–	3,0	–	4,9
<i>Moyenne</i>	4,6	3,2	5,5	2,6	19,4	2,6
<i>Ecart – type</i>	2,6	1,8	2,7	0,9	33,2	1,2
<i>Minimum</i>	2,3	0,2	3,6	1,0	2,3	1,1
<i>Maximum</i>	9,4	5,1	10,3	3,6	69,1	4,9
<i>Médiane</i>	3,8	3,4	4,6	2,5	3,0	2,4
<i>Premier décile</i>	2,4	1,4	3,8	1,8	2,4	1,7
<i>Dernier décile</i>	8,3	4,7	8,2	3,5	49,4	4,1

EAUX DE TEMPS DE PLUIE PRELEVEES A L'EXUTOIRE DU BASSIN VERSANT

Pluie	Cadmium	Cuivre	Plomb	Zinc
96070504	0,004	0,6	1,1	5,1
96080614	0,005	0,6	0,7	7,1
96081017	0,009	0,7	1,3	8,3
96081116	0,014	0,8	2,1	12,1
96082017	0,010	0,5	0,6	6,9
96082200	0,008	0,6	1,2	6,4
96120308	0,004	0,4	0,7	5,7
97022412	0,005	0,3	0,9	4,7
97022503	0,009	0,4	1,2	7,2
97022615	0,004	0,3	0,4	3,9
97042514	0,013	0,5	0,6	9,0
97042620	0,011	0,5	0,9	7,6
97050500	0,009	0,9	0,8	10,6
97050604	0,008	0,4	1,1	7,3
97051600	0,006	0,5	1,7	8,0
97060710	0,006	0,5	0,7	6,4
97061115	0,009	0,4	0,5	8,8
97061317	0,008	0,6	1,3	6,5
97063000	0,003	0,5	1,3	5,4
97070413	0,007	0,6	1,6	5,4
<i>Moyenne</i>	0,008	0,5	1,0	7,1
<i>Ecart – type</i>	0,003	0,2	0,4	2,0
<i>Minimum</i>	0,003	0,3	0,4	3,9
<i>Maximum</i>	0,014	0,9	2,1	12,1
<i>Médiane</i>	0,008	0,5	1,0	7,0
<i>Premier décile</i>	0,004	0,4	0,6	5,1
<i>Dernier décile</i>	0,011	0,7	1,6	9,2

Annexe IV.9 : Concentrations de MES et valeurs de pH dans les eaux de ruissellement et dans les eaux transitant à l'exutoire prélevées sur le bassin versant du Marais par temps sec et par temps de pluie du 05/07/1996 au 04/07/1997 ($\mu\text{mole.l}^{-1}$)

CONCENTRATIONS DE MATIERES EN SUSPENSION

Eaux de ruissellement des toitures

Pluie	TUILES			ARDOISE				TAZN	ZINC		
	TTRG	TTBP	TTBM	TARE	TARL	TARF	TARA		TZNE	TZNP	TZNS
96070504	12	24	-	8	-	-	-	-	10	-	-
96080614	161	85	-	68	-	-	-	-	127	-	-
96081017	28	26	-	-	-	-	-	-	-	-	-
96081116	20	42	-	12	-	-	-	-	42	-	-
96082017	23	39	-	24	-	-	-	-	31	-	-
96082200	6	8	-	9	-	-	-	-	6	-	-
96120308	10	8	-	7	-	-	-	-	7	-	-
97022412	74	40	-	34	-	-	-	-	27	-	-
97022503	16	12	-	14	-	-	-	-	7	-	-
97022615	35	29	-	22	-	-	-	-	15	-	-
97042514	106	427	-	52	32	6	-	65	66	59	53
97042620	253	114	43	58	74	151	35	18	189	101	252
97050500	62	38	28	24	8	30	-	31	16	28	23
97050604	16	16	9	7	4	24	6	7	5	9	7
97051600	56	29	155	65	24	27	30	25	22	24	24
97060710	65	39	46	-	36	91	26	23	18	19	61
97061115	54	53	45	18	43	34	-	21	32	26	-
97061317	2	14	-	-	33	18	-	2	8	7	12
97063000	10	25	-	10	-	-	-	-	6	-	-
97070413	7	8	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<i>Moyenne</i>	51	54	54	27	32	48	24	24	35	34	62
<i>Ecart – type</i>	62	92	51	22	22	49	13	19	49	31	86
<i>Minimum</i>	2	8	9	7	4	6	6	2	5	7	7
<i>Maximum</i>	253	427	155	68	74	151	35	65	189	101	252
<i>Médiane</i>	26	29	44	20	33	29	28	22	17	25	24
<i>Premier décile</i>	7	8	19	8	7	14	12	6	6	8	10
<i>Dernier décile</i>	112	88	101	62	52	109	34	41	84	72	137

Eaux de ruissellement des cours internes et des chaussées et eaux transitant à l'exutoire du bassin versant par temps de pluie

Pluie	COURS INTERNES			CHAUSSEES						EXUT
	CGRA	CBET	CPAV	AROS	AMBM	ADUV	ARDS	ASTA	ATUR	
96070504	–	–	–	215	–	40	–	–	–	151
96080614	–	–	–	355	–	–	–	101	–	470
96081017	173	–	–	109	–	67	–	60	–	157
96081116	459	–	24	79	–	42	–	54	–	163
96082017	–	–	–	208	–	–	–	–	–	493
96082200	117	–	–	109	–	58	–	–	–	116
96120308	–	–	–	–	–	94	–	192	–	223
97022412	–	72	–	–	–	–	–	–	–	543
97022503	–	–	–	–	–	–	–	–	–	231
97022615	–	38	–	–	–	–	–	–	–	296
97042514	–	117	97	–	–	–	–	–	78	258
97042620	–	–	72	–	–	–	–	–	103	433
97050500	–	137	–	–	88	–	137	–	40	215
97050604	–	84	26	–	58	–	80	–	48	124
97051600	–	18	25	–	52	–	74	–	55	234
97060710	–	46	–	–	–	–	–	–	–	292
97061115	–	88	21	–	51	–	137	–	103	303
97061317	42	–	17	–	93	–	95	–	34	171
97063000	–	–	–	100	–	–	57	–	126	219
97070413	–	–	–	153	–	–	58	–	54	129
<i>Moyenne</i>	198	75	40	166	68	60	91	102	71	261
<i>Ecart – type</i>	182	40	31	91	20	22	34	64	33	129
<i>Minimum</i>	42	18	17	79	51	40	57	54	34	116
<i>Maximum</i>	459	137	97	355	93	94	137	192	126	543
<i>Médiane</i>	145	78	25	131	58	58	80	81	55	227
<i>Premier décile</i>	65	32	19	94	51	41	58	56	39	129
<i>Dernier décile</i>	373	123	82	257	91	83	137	165	108	472

MESURE DE pH

Eaux de ruissellement des toitures

Pluie	TUILES			ARDOISE				TAZN	ZINC		
	TTRG	TTBP	TTBM	TARE	TARL	TARF	TARA		TZNE	TZNP	TZNS
96070504	6,8	6,6	–	6,3	–	–	–	–	6,6	–	–
96080614	6,9	6,6	–	6,5	–	–	–	–	6,5	–	–
96081017	7,0	6,7	–	–	–	–	–	–	–	–	–
96081116	6,9	6,6	–	6,4	–	–	–	–	6,6	–	–
96082017	7,0	7,0	–	6,4	–	–	–	–	6,7	–	–
96082200	6,8	6,7	–	6,4	–	–	–	–	6,7	–	–
96120308	6,7	6,7	–	6,3	–	–	–	–	6,7	–	–
97022412	6,8	6,4	–	6,3	–	–	–	–	6,6	–	–
97022503	6,6	6,4	–	6,3	–	–	–	–	6,6	–	–
97022615	6,6	6,3	–	6,2	–	–	–	–	6,4	–	–
97042514	6,6	6,3	–	6,1	6,0	6,2	–	6,5	6,2	6,3	6,5
97042620	6,6	6,4	6,2	6,8	6,1	6,3	6,5	6,5	6,5	6,6	6,8
97050500	6,1	5,7	5,5	5,8	5,6	5,5	–	6,1	6,4	6,1	6,2
97050604	6,5	6,3	5,9	6,0	5,8	5,8	6,3	6,4	6,5	6,2	6,4
97051600	6,4	6,1	6,3	6,1	5,7	5,8	6,4	6,1	6,1	6,3	6,4
97060710	6,5	6,2	6,0	–	6,1	6,0	6,4	6,3	6,3	6,4	6,6
97061115	6,6	6,5	6,1	5,9	6,3	6,1	–	6,3	6,4	6,6	–
97061317	6,3	6,2	–	–	5,7	5,7	–	6,4	6,4	6,5	6,5
97063000	6,3	6,1	–	5,9	–	–	–	–	6,4	–	–
97070413	6,5	6,4	–	–	–	–	–	–	–	–	–
<i>Moyenne</i>	6,6	6,4	6,0	6,2	5,9	5,9	6,4	6,3	6,5	6,4	6,5
<i>Ecart – type</i>	0,2	0,3	0,3	0,3	0,2	0,3	0,1	0,2	0,2	0,2	0,2
<i>Minimum</i>	6,1	5,7	5,5	5,8	5,6	5,5	6,3	6,1	6,1	6,1	6,2
<i>Maximum</i>	7,0	7,0	6,3	6,8	6,3	6,3	6,5	6,5	6,7	6,6	6,8
<i>Médiane</i>	6,6	6,4	6,1	6,3	5,9	5,9	6,4	6,4	6,5	6,4	6,5
<i>Premier décile</i>	6,3	6,1	5,7	5,9	5,7	5,6	6,3	6,1	6,3	6,2	6,3
<i>Dernier décile</i>	6,9	6,7	6,3	6,5	6,2	6,2	6,5	6,5	6,7	6,6	6,7

Eaux de ruissellement des cours internes et des chaussées et eaux transitant à l'exutoire du bassin versant par temps de pluie

Pluie	COURS INTERNES			CHAUSSEES						EXUT
	CGRA	CBET	CPAV	AROS	AMBM	ADUV	ARDS	ASTA	ATUR	
96070504	–	–	–	6,7	–	7,2	–	–	–	7,3
96080614	–	–	–	6,9	–	–	–	7,0	–	6,6
96081017	7,9	–	–	7,0	–	6,8	–	6,9	–	7,1
96081116	7,9	–	7,1	7,0	–	6,8	–	7,0	–	6,9
96082017	–	–	–	7,1	–	–	–	–	–	7,3
96082200	7,7	–	–	6,8	–	7,0	–	–	–	7,2
96120308	–	–	–	–	–	6,9	–	7,2	–	7,4
97022412	–	6,5	–	–	–	–	–	–	–	6,8
97022503	–	–	–	–	–	–	–	–	–	6,9
97022615	–	6,6	–	–	–	–	–	–	–	6,9
97042514	–	6,3	6,7	–	–	–	–	–	6,6	7,2
97042620	–	–	6,9	–	–	–	–	–	6,6	6,8
97050500	–	6,3	–	–	6,4	–	6,4	–	6,2	6,9
97050604	–	6,4	6,7	–	6,8	–	6,6	–	6,7	6,9
97051600	–	6,5	6,5	–	6,4	–	6,3	–	6,2	6,8
97060710	–	6,7	–	–	–	–	–	–	–	6,9
97061115	–	6,8	6,7	–	6,7	–	7,0	–	7,2	7,0
97061317	7,3	–	6,6	–	6,9	–	6,6	–	6,7	6,9
97063000	–	–	–	6,5	–	–	6,8	–	6,8	6,9
97070413	–	–	–	7,1	–	–	6,8	–	7,1	7,2
<i>Moyenne</i>	7,7	6,5	6,7	6,9	6,6	6,9	6,6	7,0	6,7	7,0
<i>Ecart – type</i>	0,3	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,1	0,3	0,2
<i>Minimum</i>	7,3	6,3	6,5	6,5	6,4	6,8	6,3	6,9	6,2	6,6
<i>Maximum</i>	7,9	6,8	7,1	7,1	6,9	7,2	7,0	7,2	7,2	7,4
<i>Médiane</i>	7,8	6,5	6,7	7,0	6,7	6,9	6,6	7,0	6,7	6,9
<i>Premier décile</i>	7,4	6,3	6,6	6,6	6,4	6,8	6,4	6,9	6,2	6,8
<i>Dernier décile</i>	7,9	6,7	7,0	7,1	6,9	7,1	6,9	7,1	7,1	7,3

Annexe IV.10 : Concentrations dissoutes de Chlorures, de Nitrates, de Phosphates, de Sulfates et d'Hydrogénocarbonates dans les eaux de ruissellement et dans les eaux transitant à l'exutoire prélevées sur le bassin versant du Marais par temps sec et par temps de pluie du 05/07/1996 au 04/07/1997 ($\mu\text{mole.l}^{-1}$)

EAUX TRANSITANT A L'EXUTOIRE PAR TEMPS SEC : JANVIER 1997

Date	Echantillon	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	N-NO ₃	HPO ₄ ²⁻	P-HPO ₄	SO ₄ ²⁻	S-SO ₄	HCO ₃ ⁻
06/01/1997	E2 – E7	668	98	22	66	21	405	135	4 164
	E8 – E9	668	50	11	149	48	361	120	2 393
	E10 – E12	1 268	6	1	188	61	881	294	8 246
	E13 – E17	800	10	2	200	65	357	119	3 836
	E18 – E24	713	6	1	157	51	349	116	7 836
08/01/1997	E2 – E7	1 952	144	32	71	23	1 043	348	4 164
	E8 – E9	524	61	14	173	56	344	115	2 557
	E10 – E12	648	6	1	200	65	315	105	8 885
	E13 – E17	876	39	9	235	76	370	123	5 918
	E18 – E24	758	3	1	148	48	345	115	5 279
10/01/1997	E2 – E7	727	100	23	76	25	427	142	4 000
	E8 – E9	763	nd	nd	140	45	339	113	2 721
	E10 – E12	744	3	1	235	76	339	113	8 000
	E13 – E17	763	nd	nd	201	65	415	138	8 475
	E18 – E24	332	nd	nd	178	58	311	104	3 525
12/01/1997	E2 – E7	780	nd	nd	123	40	223	74	4 082
	E8 – E9	1 425	8	2	97	31	979	326	3 754
	E10 – E12	2 504	nd	nd	216	70	822	274	6 967
	E13 – E17	1 727	19	4	225	73	807	269	8 164
	E18 – E24	1 448	nd	nd	184	60	802	267	3 754
14/01/1997	E2 – E7	1 727	158	36	70	23	1 046	349	3 836
	E8 – E9	1 285	nd	nd	164	53	902	301	2 164
	E10 – E12	1 682	8	2	215	69	757	252	8 557
	E13 – E17	1 983	nd	nd	176	57	896	299	3 115
	E18 – E24	1 293	3	1	155	50	733	244	2 967
<i>n</i>	25	17	17	25	25	25	25	25	25
<i>Moyenne</i>	1 122	43	10	162	52	583	194	5 094	
<i>Ecart – type</i>	556	52	12	53	17	279	93	2 299	
<i>Minimum</i>	332	3	1	66	21	223	74	2 164	
<i>Maximum</i>	2 504	158	36	235	76	1 046	349	8 885	
<i>Médiane</i>	800	10	2	173	56	415	138	4 082	
<i>Premier décile</i>	656	3	1	73	24	324	108	2 623	
<i>Dernier décile</i>	1 862	117	27	221	71	948	316	8 384	

EAUX TRANSITANT A L'EXUTOIRE PAR TEMPS SEC : MARS - AVRIL 1997

Date	Echantillon	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	N-NO ₃	HPO ₄ ²⁻	P-HPO ₄	SO ₄ ²⁻	S-SO ₄	HCO ₃ ⁻
08/03/1997	E1 – E7	2 115	nd	nd	75	24	941	314	3 918
	E8 – E15	1 468	5	1	196	63	855	285	4 328
	E16 – E24	1 606	3	1	135	44	916	305	6 328
10/03/1997	E8 – E15	1 794	3	1	239	77	956	319	3 836
	E16 – E24	1 696	3	1	188	61	907	302	7 836
12/03/1997	E1 – E7	2 239	nd	nd	74	24	1 036	345	4 246
	E8 – E15	2 276	nd	nd	208	67	865	288	6 082
	E16 – E24	1 690	8	2	179	58	853	284	3 443
14/03/1997	E1 – E7	1 592	nd	nd	100	32	990	330	3 754
	E8 – E15	1 569	5	1	210	68	751	250	7 607
	E16 – E24	1 414	nd	nd	177	57	750	250	7 279
16/03/1997	E1 – E7	1 549	nd	nd	93	30	842	281	4 164
	E8 – E15	1 383	nd	nd	208	67	650	217	7 754
	E16 – E24	1 755	5	1	217	70	814	271	7 754
20/03/1997	E1 – E7	2 789	5	1	94	30	833	278	3 607
	E8 – E15	3 256	nd	nd	215	69	1 118	373	7 836
	E16 – E24	2 730	nd	nd	188	61	1 082	361	7 328
24/03/1997	E1 – E7	3 042	nd	nd	100	32	865	288	7 607
01/04/1997	E1 – E5 + E24	3 121	5	1	84	27	875	292	4 393
	E6 – E14	2 346	nd	nd	219	71	1 082	361	6 721
	E15 – E23	2 623	nd	nd	206	67	740	247	7 443
	<i>n</i>	21	9	9	21	21	21	21	21
	<i>Moyenne</i>	2 098	5	1	162	52	891	297	5 870
	<i>Ecart – type</i>	614	1	0	57	18	122	41	1 760
	<i>Minimum</i>	1 383	3	1	74	24	650	217	3 443
	<i>Maximum</i>	3 256	8	2	239	77	1 118	373	7 836
	<i>Médiane</i>	1 794	5	1	188	61	865	288	6 328
	<i>Premier décile</i>	1 468	3	1	84	27	750	250	3 754
	<i>Dernier décile</i>	3 042	5	1	217	70	1 082	361	7 754

EAUX DE RUISSELLEMENT DES TOITURES

Toiture en zinc (TZNE)

Pluie	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	N-NO ₃	HPO ₄ ²⁻	P-HPO ₄	SO ₄ ²⁻	S-SO ₄	HCO ₃ ⁻
96070504	59	26	6	nd	nd	47	16	nd
96080614	39	68	15	2,1	0,7	173	58	721
96081116	11	19	4	nd	nd	35	12	639
96082017	54	221	50	nd	nd	128	43	1 279
96082200	28	52	12	nd	nd	44	15	164
96120308	124	24	5	nd	nd	95	32	328
97022412	31	16	4	nd	nd	74	25	279
97022503	144	6	1	nd	nd	55	18	197
97022615	115	15	3	nd	nd	61	20	246
97042514	124	76	17	nd	nd	543	181	525
97042620	48	24	5	nd	nd	104	35	443
97050500	73	82	19	nd	nd	151	50	443
97050604	31	27	6	nd	nd	41	14	nd
97051600	25	55	12	nd	nd	54	18	246
97060710	17	26	6	nd	nd	29	10	164
97061115	37	105	24	nd	nd	77	26	361
97061317	14	15	3	nd	nd	26	9	246
97063000	23	56	13	nd	nd	33	11	164
<i>n</i>	18	18	18	1	1	18	18	16
<i>Moyenne</i>	55	51	11	2,1	0,7	98	33	403
<i>Ecart – type</i>	43	51	11	–	–	119	40	289
<i>Minimum</i>	11	6	1	–	–	26	9	164
<i>Maximum</i>	144	221	50	–	–	543	181	1 279
<i>Médiane</i>	38	27	6	2,1	0,7	58	19	303
<i>Premier décile</i>	16	15	3	–	–	32	11	164
<i>Dernier décile</i>	124	89	20	–	–	158	53	680

Toiture en ardoise (TARE)

Pluie	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	N-NO ₃	HPO ₄ ²⁻	P-HPO ₄	SO ₄ ²⁻	S-SO ₄	HCO ₃ ⁻
96070504	6	13	3	nd	nd	26	9	nd
96080614	42	71	16	nd	nd	90	30	328
96081116	17	21	5	nd	nd	30	10	393
96082017	82	152	34	nd	nd	139	46	639
96082200	17	35	8	nd	nd	26	9	164
96120308	172	32	7	nd	nd	75	25	246
97022412	48	18	4	nd	nd	67	22	197
97022615	180	23	5	nd	nd	56	19	246
97042514	245	195	44	nd	nd	363	121	475
97042620	62	34	8	nd	nd	64	21	246
97050500	90	95	21	nd	nd	115	38	246
97050604	28	16	4	nd	nd	29	10	115
97051600	45	74	17	nd	nd	119	40	197
97061115	70	113	25	nd	nd	73	24	197
97063000	23	56	13	nd	nd	31	10	82
<i>n</i>	15	15	15	–	–	15	15	14
<i>Moyenne</i>	75	63	14	–	–	87	29	269
<i>Ecart – type</i>	70	55	12	–	–	84	28	148
<i>Minimum</i>	6	13	3	–	–	26	9	82
<i>Maximum</i>	245	195	44	–	–	363	121	639
<i>Médiane</i>	48	35	8	–	–	67	22	246
<i>Premier décile</i>	17	17	4	–	–	27	9	130
<i>Dernier décile</i>	177	136	31	–	–	131	44	451

Toiture en tuile rouge (TTRG)

Pluie	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	N-NO ₃	HPO ₄ ²⁻	P-HPO ₄	SO ₄ ²⁻	S-SO ₄	HCO ₃ ⁻
96070504	8	8	2	nd	nd	221	74	nd
96080614	23	27	6	nd	nd	254	85	393
96081017	8	15	3	nd	nd	91	30	nd
96081116	8	18	4	nd	nd	238	79	nd
96082017	31	127	29	nd	nd	546	182	nd
96082200	20	32	7	nd	nd	227	76	246
96120308	90	52	12	nd	nd	514	171	164
97022412	31	18	4	nd	nd	290	97	279
97022503	56	23	5	nd	nd	295	98	197
97022615	118	34	8	nd	nd	560	187	328
97042514	90	47	11	nd	nd	327	109	475
97042620	54	32	7	nd	nd	293	98	557
97050500	54	37	8	nd	nd	181	60	443
97050604	34	16	4	nd	nd	197	66	115
97051600	37	58	13	nd	nd	253	84	328
97060710	20	19	4	nd	nd	120	40	246
97061115	37	74	17	nd	nd	56	19	328
97061317	20	15	3	nd	nd	57	19	197
97063000	28	50	11	nd	nd	186	62	164
97070413	17	16	4	nd	nd	98	33	246
<i>n</i>	20	20	20	–	–	20	20	16
<i>Moyenne</i>	39	36	8	–	–	250	83	294
<i>Ecart – type</i>	30	28	6	–	–	148	49	124
<i>Minimum</i>	8	8	2	–	–	56	19	115
<i>Maximum</i>	118	127	29	–	–	560	187	557
<i>Médiane</i>	31	30	7	–	–	232	77	262
<i>Premier décile</i>	8	15	3	–	–	87	29	164
<i>Dernier décile</i>	90	60	13	–	–	517	172	459

Toiture en tuile brune (TTBP)

Pluie	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	N-NO ₃	HPO ₄ ²⁻	P-HPO ₄	SO ₄ ²⁻	S-SO ₄	HCO ₃ ⁻
96070504	3	15	3	nd	nd	65	22	nd
96080614	37	73	16	nd	nd	148	49	328
96081017	14	19	4	nd	nd	67	22	nd
96081116	11	23	5	1,0	0,3	73	24	328
96082017	68	256	58	nd	nd	371	124	1 279
96082200	20	39	9	nd	nd	65	22	164
96120308	194	118	27	nd	nd	186	62	164
97022412	45	27	6	nd	nd	99	33	197
97022503	31	16	4	nd	nd	101	34	164
97022615	197	73	16	nd	nd	155	52	197
97042514	220	79	18	nd	nd	696	232	754
97042620	59	39	9	nd	nd	114	38	328
97050500	76	95	21	nd	nd	163	54	279
97050604	25	16	4	nd	nd	56	19	115
97051600	51	69	16	nd	nd	119	40	246
97060710	31	37	8	nd	nd	83	28	164
97061115	59	131	30	nd	nd	77	26	328
97061317	17	18	4	nd	nd	41	14	197
97063000	39	73	16	nd	nd	58	19	246
97070413	28	26	6	nd	nd	54	18	164
<i>n</i>	20	20	20	1	1	20	20	18
<i>Moyenne</i>	61	62	14	1,0	0,3	139	46	313
<i>Ecart – type</i>	65	58	13	–	–	150	50	280
<i>Minimum</i>	3	15	3	–	–	41	14	115
<i>Maximum</i>	220	256	58	–	–	696	232	1 279
<i>Médiane</i>	38	39	9	1,0	0,3	91	30	221
<i>Premier décile</i>	14	16	4	–	–	56	19	164
<i>Dernier décile</i>	195	119	27	–	–	205	68	456

EAUX DE RUISSELLEMENT DES COURS INTERNES

Cour en graviers (CGRA)

Pluie	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	N-NO ₃	HPO ₄ ²⁻	P-HPO ₄	SO ₄ ²⁻	S-SO ₄	HCO ₃ ⁻
96081017	87	192	43	1,0	0,3	421	140	nd
96081116	51	82	19	nd	nd	173	58	nd
96082200	56	161	36	nd	nd	231	77	1 361
97061317	138	558	126	nd	nd	465	155	1 361
<i>n</i>	4	4	4	1	1	4	4	2
<i>Moyenne</i>	83	248	56	1,0	0,3	322	107	1 361
<i>Ecart – type</i>	40	212	48	–	–	142	47	–
<i>Minimum</i>	51	82	19	–	–	173	58	–
<i>Maximum</i>	138	558	126	–	–	465	155	–
<i>Médiane</i>	72	177	40	1,0	0,3	326	109	1 361
<i>Premier décile</i>	52	106	24	–	–	190	63	–
<i>Dernier décile</i>	123	448	101	–	–	451	150	–

Cour en béton (CBET)

Pluie	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	N-NO ₃	HPO ₄ ²⁻	P-HPO ₄	SO ₄ ²⁻	S-SO ₄	HCO ₃ ⁻
97022412	189	252	57	nd	nd	603	201	475
97022615	138	15	3	nd	nd	206	69	475
97042514	434	nd	nd	nd	nd	1 093	364	3 607
97050500	169	18	4	nd	nd	293	98	1 639
97050604	90	74	17	nd	nd	295	98	639
97051600	115	219	50	nd	nd	592	197	721
97060710	186	1 040	235	nd	nd	934	311	672
97061115	107	129	29	13,5	4,4	352	117	1 361
<i>n</i>	8	7	7	1	1	8	8	8
<i>Moyenne</i>	179	250	56	13,5	4,4	546	182	1 199
<i>Ecart – type</i>	110	361	81	–	–	324	108	1 061
<i>Minimum</i>	90	15	3	–	–	206	69	475
<i>Maximum</i>	434	1 040	235	–	–	1 093	364	3 607
<i>Médiane</i>	154	129	29	13,5	4,4	472	157	697
<i>Premier décile</i>	102	16	4	–	–	267	89	475
<i>Dernier décile</i>	262	567	128	–	–	982	327	2 230

Cour en pavés (CPAV)

Pluie	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	N-NO ₃	HPO ₄ ²⁻	P-HPO ₄	SO ₄ ²⁻	S-SO ₄	HCO ₃ ⁻
96081116	68	44	10	13,5	4,4	89	30	967
97042514	434	nd	nd	nd	nd	602	201	1 672
97042620	90	66	15	nd	nd	265	88	803
97050604	76	32	7	nd	nd	85	28	721
97051600	56	52	12	nd	nd	103	34	639
97061115	62	94	21	nd	nd	568	189	557
97061317	37	39	9	nd	nd	68	23	393
<i>n</i>	7	6	6	1	1	7	7	7
<i>Moyenne</i>	118	54	12	13,5	4,4	254	85	822
<i>Ecart – type</i>	140	23	5	–	–	236	79	417
<i>Minimum</i>	37	32	7	–	–	68	23	393
<i>Maximum</i>	434	94	21	–	–	602	201	1 672
<i>Médiane</i>	68	48	11	13,5	4,4	103	34	721
<i>Premier décile</i>	48	35	8	–	–	78	26	492
<i>Dernier décile</i>	228	80	18	–	–	581	194	1 249

EAUX DE RUISSELLEMENT DES CHAUSSEES

Avaloir Turenne

Pluie	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	N-NO ₃	HPO ₄ ²⁻	P-HPO ₄	SO ₄ ²⁻	S-SO ₄	HCO ₃ ⁻
96080614	501	100	23	11,5	3,7	296	99	1 115
96081017	68	23	5	11,5	3,7	70	23	nd
96081116	54	40	9	7,3	2,4	79	26	1 033
96120308	324	34	8	nd	nd	242	81	1 672
97042514	541	63	14	nd	nd	313	104	721
97042620	217	29	7	30,2	9,8	129	43	672
97050500	1 073	nd	nd	39,6	12,8	268	89	525
97050604	223	55	12	20,8	6,7	105	35	525
97051600	239	35	8	12,5	4,0	104	35	475
97061115	485	34	8	nd	nd	229	76	803
97061317	175	39	9	17,7	5,7	126	42	328
97063000	96	63	14	nd	nd	64	21	557
97070413	54	23	5	nd	nd	43	14	557
<i>n</i>	13	12	12	8	8	13	13	12
<i>Moyenne</i>	311	45	10	18,9	6,1	159	53	749
<i>Ecart – type</i>	286	22	5	nd	nd	96	32	370
<i>Minimum</i>	54	23	5	7,3	2,4	43	14	328
<i>Maximum</i>	1 073	100	23	39,6	12,8	313	104	1 672
<i>Médiane</i>	223	37	8	15,1	4,9	126	42	615
<i>Premier décile</i>	56	23	5	10,2	3,3	65	22	480
<i>Dernier décile</i>	533	63	14	33,0	10,7	290	97	1 107

Avaloir Duval

Pluie	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	N-NO ₃	HPO ₄ ²⁻	P-HPO ₄	SO ₄ ²⁻	S-SO ₄	HCO ₃ ⁻
96070504	56	56	13	72,9	23,5	191	64	nd
96081017	110	42	9	111,5	36,0	220	73	279
96081116	180	45	10	83,3	26,9	297	99	246
96082200	104	65	15	87,5	28,3	183	61	721
96120308	299	98	22	86,5	27,9	239	80	803
97050500	431	nd	nd	58,3	18,8	264	88	639
97050604	118	23	5	30,2	9,8	75	25	607
97051600	228	61	14	28,1	9,1	248	83	885
97061115	341	60	13	29,2	9,4	308	103	1 197
97061317	93	19	4	20,8	6,7	67	22	967
97063000	62	106	24	15,6	5,0	60	20	328
97070413	51	40	9	nd	nd	53	18	803
<i>n</i>	12	11	11	11	11	12	12	11
<i>Moyenne</i>	173	56	13	56,7	18,3	184	61	680
<i>Ecart – type</i>	125	27	6	nd	nd	96	32	301
<i>Minimum</i>	51	19	4	15,6	5,0	53	18	246
<i>Maximum</i>	431	106	24	111,5	36,0	308	103	1 197
<i>Médiane</i>	114	56	13	58,3	18,8	205	68	721
<i>Premier décile</i>	57	23	5	20,8	6,7	61	20	279
<i>Dernier décile</i>	337	98	22	87,5	28,3	294	98	967

Avaloir Vieille du Temple

Pluie	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	N-NO ₃	HPO ₄ ²⁻	P-HPO ₄	SO ₄ ²⁻	S-SO ₄	HCO ₃ ⁻
96070504	51	3	1	13,5	4,4	97	32	nd
96080614	186	52	12	1,0	0,3	293	98	nd
96081017	135	6	1	14,6	4,7	185	62	1 115
96081116	383	nd	nd	1,0	0,3	773	258	1 443
96082017	741	10	2	2,1	0,7	491	164	2 885
96082200	169	nd	nd	nd	nd	102	34	393
97050500	304	3	1	15,6	5,0	227	76	836
97050604	121	35	8	16,7	5,4	116	39	639
97051600	76	48	11	11,5	3,7	180	60	nd
97061115	273	44	10	13,5	4,4	336	112	1 279
97061317	99	37	8	nd	nd	113	38	967
97063000	110	29	7	nd	nd	86	29	803
97070413	121	3	1	nd	nd	161	54	1 115
<i>n</i>	13	11	11	9	9	13	13	10
<i>Moyenne</i>	213	25	6	10,0	3,2	243	81	1 148
<i>Ecart – type</i>	186	20	4	nd	nd	197	66	683
<i>Minimum</i>	51	3	1	1,0	0,3	86	29	393
<i>Maximum</i>	741	52	12	16,7	5,4	773	258	2 885
<i>Médiane</i>	135	29	7	13,5	4,4	180	60	1 041
<i>Premier décile</i>	81	3	1	1,0	0,3	98	33	615
<i>Dernier décile</i>	367	48	11	15,8	5,1	460	153	1 587

EAUX TRANSITANT A L'EXUTOIRE PAR TEMPS DE PLUIE

Pluie	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	N-NO ₃	HPO ₄ ²⁻	P-HPO ₄	SO ₄ ²⁻	S-SO ₄	HCO ₃ ⁻
96070504	132	66	15	33,3	10,8	283	94	nd
96080614	377	nd	nd	18,8	6,1	351	117	2 475
96081017	338	nd	nd	14,6	4,7	242	81	nd
96081116	186	69	16	15,6	5,0	383	128	967
96082017	755	10	2	78,1	25,2	465	155	2 639
96082200	361	79	18	nd	nd	240	80	557
96120308	1 031	26	6	103,1	33,3	570	190	4 328
97022412	518	nd	nd	72,9	23,5	364	121	1 361
97022615	885	nd	nd	89,6	28,9	448	149	2 393
97042514	983	nd	nd	31,3	10,1	900	300	3 607
97042620	732	10	2	59,4	19,2	360	120	2 246
97050500	1 228	nd	nd	127,1	41,0	534	178	4 721
97050604	887	nd	nd	43,8	14,1	301	100	1 607
97051600	392	nd	nd	44,8	14,5	345	115	1 197
97060710	254	5	1	17,7	5,7	305	102	1 164
97061115	1 203	nd	nd	55,2	17,8	540	180	1 525
97061317	1 662	nd	nd	42,7	13,8	325	108	1 197
97063000	482	39	9	14,6	4,7	153	51	639
97070413	839	nd	nd	83,3	26,9	440	147	1 361
<i>n</i>	19	8	8	18	18	19	19	17
<i>Moyenne</i>	697	38	9	52,5	17,0	397	132	1 999
<i>Ecart – type</i>	412	30	7	nd	nd	164	55	1 236
<i>Minimum</i>	132	5	1	14,6	4,7	153	51	557
<i>Maximum</i>	1 662	79	18	127,1	41,0	900	300	4 721
<i>Médiane</i>	732	32	7	44,3	14,3	360	120	1 525
<i>Premier décile</i>	240	8	2	15,3	4,9	241	80	836
<i>Dernier décile</i>	1 208	72	16	93,6	30,2	546	182	3 895

Annexe IV.11 : Concentrations dissoutes de Sodium, d'Ammonium, de Potassium, de Magnésium et de Calcium dans les eaux de ruissellement et dans les eaux transitant à l'exutoire prélevées sur le bassin versant du Marais par temps sec et par temps de pluie du 05/07/1996 au 04/07/1997 ($\mu\text{mole.l}^{-1}$)

EAUX TRANSITANT A L'EXUTOIRE PAR TEMPS SEC : JANVIER 1997

Date	Echantillon	Na ⁺	NH ₄ ⁺	N-NH ₄	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
06/01/1997	E2 – E7	3 100	950	739	826	556	2 700
	E8 – E9	2 300	2 206	1 715	570	453	2 295
	E10 – E12	2 948	2 156	1 677	414	337	2 293
	E13 – E17	4 226	1 900	1 478	806	469	2 660
	E18 – E24	3 170	2 100	1 633	716	597	3 208
08/01/1997	E2 – E7	2 126	1 094	851	529	658	3 265
	E8 – E9	2 848	2 956	2 299	1 079	621	3 035
	E10 – E12	2 965	2 617	2 035	647	502	3 140
	E13 – E17	4 461	2 306	1 793	934	572	3 408
	E18 – E24	3 235	2 156	1 677	836	564	3 423
10/01/1997	E2 – E7	2 252	1 156	899	609	465	2 310
	E8 – E9	2 309	2 533	1 970	460	609	2 908
	E10 – E12	3 157	2 450	1 906	483	519	3 190
	E13 – E17	3 165	2 217	1 724	504	523	3 258
	E18 – E24	2 691	2 489	1 936	476	568	3 455
12/01/1997	E2 – E7	1 909	1 250	972	297	597	2 883
	E8 – E9	1 600	1 417	1 102	315	658	2 893
	E10 – E12	3 113	2 633	2 048	611	477	2 695
	E13 – E17	3 526	2 372	1 845	621	547	1 845
	E18 – E24	2 674	2 256	1 754	591	523	3 083
14/01/1997	E2 – E7	2 243	1 289	1 002	1 171	1 292	4 168
	E8 – E9	1 948	3 322	2 584	512	588	4 004
	E10 – E12	3 009	2 811	2 186	496	564	3 365
	E13 – E17	3 700	2 583	2 009	540	613	3 820
	E18 – E24	4 083	2 411	1 875	647	621	3 740
	<i>n</i>	25	25	25	25	25	25
	<i>Moyenne</i>	2 910	2 145	1 668	628	580	3 082
	<i>Ecart – type</i>	733	623	484	215	165	559
	<i>Minimum</i>	1 600	950	739	297	337	1 845
	<i>Maximum</i>	4 461	3 322	2 584	1 171	1 292	4 168
	<i>Médiane</i>	2 965	2 256	1 754	591	564	3 140
	<i>Premier décile</i>	2 019	1 193	928	433	467	2 301
	<i>Dernier décile</i>	3 930	2 740	2 131	895	644	3 788

EAUX TRANSITANT A L'EXUTOIRE PAR TEMPS SEC : MARS - AVRIL 1997

Date	Echantillon	Na ⁺	NH ₄ ⁺	N-NH ₄	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
08/03/1997	E1 – E7	2 057	1 267	985	350	770	3 578
	E8 – E15	2 900	2 222	1 728	542	597	3 578
	E16 – E24	3 439	2 722	2 117	811	671	3 928
10/03/1997	E8 – E15	3 374	2 244	1 746	711	650	3 860
	E16 – E24	3 070	2 094	1 629	512	580	3 760
12/03/1997	E1 – E7	2 291	1 411	1 098	366	741	4 093
	E8 – E15	4 461	3 133	2 437	731	794	4 960
	E16 – E24	2 852	2 478	1 927	532	584	3 855
14/03/1997	E1 – E7	1 748	1 456	1 132	312	716	3 985
	E8 – E15	2 652	2 194	1 707	419	576	3 388
	E16 – E24	2 878	2 494	1 940	522	576	3 420
16/03/1997	E1 – E7	2 235	1 617	1 257	292	996	3 578
	E8 – E15	3 117	2 833	2 204	455	292	4 165
	E16 – E24	2 309	2 122	1 651	373	576	2 785
20/03/1997	E1 – E7	1 526	1 261	981	235	646	3 690
	E8 – E15	2 674	2 250	1 750	376	539	3 348
	E16 – E24	2 843	128	99	23	21	175
24/03/1997	E1 – E7	2 048	1 450	1 128	422	700	3 793
01/04/1997	E1 – E5 + E24	2 704	1 572	1 223	721	963	4 545
	E6 – E14	3 165	2 528	1 966	422	716	3 695
	E15 – E23	3 109	2 683	2 087	537	609	3 983

<i>n</i>	21	21	21	21	21	21
<i>Moyenne</i>	2 736	2 008	1 562	460	634	3 627
<i>Ecart – type</i>	654	701	545	185	204	907
<i>Minimum</i>	1 526	128	99	23	21	175
<i>Maximum</i>	4 461	3 133	2 437	811	996	4 960
<i>Médiane</i>	2 843	2 194	1 707	422	646	3 760
<i>Premier décile</i>	2 048	1 267	985	292	539	3 348
<i>Dernier décile</i>	3 374	2 722	2 117	721	794	4 165

EAUX DE RUISSELLEMENT DES TOITURES

Toiture en zinc (TZNE)

Pluie	Na ⁺	NH ₄ ⁺	N-NH ₄	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
96070504	22	39	30	13	8	85
96080614	65	367	285	90	33	210
96081116	43	94	73	18	12	948
96082017	139	372	290	87	29	190
96082200	74	144	112	18	49	110
96120308	235	33	26	8	29	128
97022412	100	67	52	20	21	135
97022503	87	17	13	15	12	110
97022615	248	39	30	18	29	93
97042514	83	133	104	74	21	210
97042620	17	83	65	5	12	100
97050500	57	156	121	23	12	135
97050604	26	39	30	nd	nd	50
97051600	26	106	82	nd	nd	65
97060710	30	33	26	nd	nd	33
97061115	30	72	56	8	nd	58
97061317	22	nd	nd	nd	nd	43
97063000	35	56	43	nd	nd	33
<i>n</i>	18	17	17	13	12	18
<i>Moyenne</i>	74	109	85	30	22	152
<i>Ecart – type</i>	69	106	83	31	12	206
<i>Minimum</i>	17	17	13	5	8	33
<i>Maximum</i>	248	372	290	90	49	948
<i>Médiane</i>	50	72	56	18	21	105
<i>Premier décile</i>	22	33	26	8	12	40
<i>Dernier décile</i>	168	240	187	84	33	210

Toiture en ardoise (TARE)

Pluie	Na⁺	NH₄⁺	N-NH₄	K⁺	Mg²⁺	Ca²⁺
<i>96070504</i>	22	61	48	5	4	48
<i>96080614</i>	74	244	190	26	16	150
<i>96081116</i>	35	117	91	18	8	68
<i>96082017</i>	135	572	445	38	16	145
<i>96082200</i>	70	189	147	20	8	115
<i>96120308</i>	387	150	117	18	33	160
<i>97022412</i>	148	122	95	23	29	158
<i>97022615</i>	330	139	108	23	25	98
<i>97042514</i>	230	350	272	90	37	458
<i>97042620</i>	900	150	117	125	29	143
<i>97050500</i>	122	256	199	31	21	155
<i>97050604</i>	30	72	56	nd	nd	43
<i>97051600</i>	52	161	125	8	nd	175
<i>97061115</i>	87	200	156	13	nd	105
<i>97063000</i>	39	83	65	nd	nd	10
<i>n</i>	15	15	15	13	11	15
<i>Moyenne</i>	177	191	149	34	21	135
<i>Ecart – type</i>	228	130	101	35	11	102
<i>Minimum</i>	22	61	48	5	4	10
<i>Maximum</i>	900	572	445	125	37	458
<i>Médiane</i>	87	150	117	23	21	143
<i>Premier décile</i>	32	77	60	9	8	45
<i>Dernier décile</i>	364	312	243	79	33	169

Toiture en tuile rouge (TTRG)

Pluie	Na ⁺	NH ₄ ⁺	N-NH ₄	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
96070504	13	17	13	10	4	358
96080614	43	78	60	26	12	463
96081017	43	39	30	13	8	208
96081116	52	56	43	20	12	458
96082017	235	139	108	56	66	1 143
96082200	143	94	73	107	nd	58
96120308	478	139	108	506	53	1 150
97022412	2 143	328	255	1 657	82	893
97022503	404	150	117	875	33	675
97022615	1 530	317	246	1 448	74	840
97042514	35	22	17	46	33	435
97042620	30	61	48	10	16	520
97050500	43	111	86	13	16	490
97050604	26	33	26	10	nd	293
97051600	48	89	69	10	nd	470
97060710	26	17	13	nd	nd	115
97061115	30	44	35	8	nd	118
97061317	39	nd	nd	nd	nd	65
97063000	22	39	30	10	nd	153
97070413	13	17	13	8	nd	75
<i>n</i>	20	19	19	18	12	20
<i>Moyenne</i>	270	94	73	269	34	449
<i>Ecart – type</i>	560	91	71	519	28	342
<i>Minimum</i>	13	17	13	8	4	58
<i>Maximum</i>	2 143	328	255	1 657	82	1 150
<i>Médiane</i>	43	61	48	17	25	446
<i>Premier décile</i>	21	17	13	9	9	74
<i>Dernier décile</i>	583	183	143	1 047	73	918

Toiture en tuile brune (TTBP)

Pluie	Na⁺	NH₄⁺	N-NH₄	K⁺	Mg²⁺	Ca²⁺
96070504	17	56	43	8	8	90
96080614	39	194	151	28	16	190
96081017	57	72	56	38	8	95
96081116	39	94	73	13	8	155
96082017	343	678	527	64	29	770
96082200	70	178	138	36	12	135
96120308	513	294	229	220	58	415
97022412	174	139	108	26	16	205
97022503	104	78	60	13	12	175
97022615	309	189	147	28	41	263
97042514	170	411	320	118	49	493
97042620	39	117	91	nd	nd	130
97050500	91	200	156	10	12	143
97050604	22	61	48	nd	nd	58
97051600	39	122	95	nd	nd	155
97060710	48	72	56	nd	nd	95
97061115	48	183	143	8	nd	130
97061317	17	28	22	nd	nd	10
97063000	43	83	65	nd	nd	23
97070413	22	39	30	nd	nd	18
<i>n</i>	20	20	20	13	12	20
<i>Moyenne</i>	110	164	128	47	23	187
<i>Ecart – type</i>	133	153	119	60	17	183
<i>Minimum</i>	17	28	22	8	8	10
<i>Maximum</i>	513	678	527	220	58	770
<i>Médiane</i>	48	119	93	28	14	139
<i>Premier décile</i>	21	54	42	8	8	22
<i>Dernier décile</i>	312	306	238	107	49	423

EAUX DE RUISSELLEMENT DES COURS INTERNES

Cour en graviers (CGRA)

Pluie	Na ⁺	NH ₄ ⁺	N-NH ₄	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
96081017	891	61	48	596	111	1 835
96081116	209	39	30	120	74	1 245
96082200	261	28	22	220	107	1 400
97061317	239	nd	nd	133	33	1 733
<i>n</i>	4	3	3	4	4	4
<i>Moyenne</i>	400	43	33	267	81	1 553
<i>Ecart – type</i>	328	17	13	224	36	277
<i>Minimum</i>	209	28	22	120	33	1 245
<i>Maximum</i>	891	61	48	596	111	1 835
<i>Médiane</i>	250	39	30	176	91	1 566
<i>Premier décile</i>	218	30	23	124	45	1 292
<i>Dernier décile</i>	702	57	44	483	110	1 804

Cour en béton (CBET)

Pluie	Na ⁺	NH ₄ ⁺	N-NH ₄	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
97022412	948	194	151	627	148	1 050
97022615	700	100	78	537	58	903
97042514	370	1 989	1 547	1 105	189	1 760
97050500	270	233	181	238	70	1 068
97050604	104	122	95	38	41	660
97051600	178	111	86	136	25	1 770
97060710	439	200	156	394	62	725
97061115	504	344	268	361	49	998
<i>n</i>	8	8	8	8	8	8
<i>Moyenne</i>	439	412	320	429	80	1 117
<i>Ecart – type</i>	279	642	500	336	57	426
<i>Minimum</i>	104	100	78	38	25	660
<i>Maximum</i>	948	1 989	1 547	1 105	189	1 770
<i>Médiane</i>	404	197	153	377	60	1 024
<i>Premier décile</i>	156	108	84	106	36	706
<i>Dernier décile</i>	774	838	652	770	160	1 763

Cour en pavés (CPAV)

Pluie	Na⁺	NH₄⁺	N-NH₄	K⁺	Mg²⁺	Ca²⁺
<i>96081116</i>	552	494	385	714	41	575
<i>97042514</i>	557	161	125	189	66	1 358
<i>97042620</i>	196	44	35	136	29	733
<i>97050604</i>	165	28	22	69	21	545
<i>97051600</i>	113	56	43	38	nd	305
<i>97061115</i>	109	67	52	33	nd	263
<i>97061317</i>	70	39	30	18	nd	115
<i>n</i>	7	7	7	7	4	7
<i>Moyenne</i>	252	127	99	171	39	556
<i>Ecart – type</i>	211	168	131	247	20	412
<i>Minimum</i>	70	28	22	18	21	115
<i>Maximum</i>	557	494	385	714	66	1 358
<i>Médiane</i>	165	56	43	69	35	545
<i>Premier décile</i>	93	34	27	27	23	204
<i>Dernier décile</i>	554	294	229	399	58	983

EAUX DE RUISSELLEMENT DES CHAUSSEES

Avaloir Turenne

Pluie	Na ⁺	NH ₄ ⁺	N-NH ₄	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
96080614	530	117	91	161	206	1 185
96081017	483	61	48	292	70	650
96081116	387	133	104	240	53	635
96120308	1 470	283	220	1 238	193	910
97042514	696	194	151	176	193	933
97042620	509	228	177	26	62	535
97050500	1 443	517	402	176	156	970
97050604	317	83	65	23	82	580
97051600	622	167	130	118	25	305
97061115	800	156	121	141	58	505
97061317	770	39	30	217	37	265
97063000	717	117	91	159	16	208
97070413	278	22	17	69	115	323
<i>n</i>	13	13	13	13	13	13
<i>Moyenne</i>	694	163	127	234	97	616
<i>Ecart – type</i>	376	130	101	312	68	307
<i>Minimum</i>	278	22	17	23	16	208
<i>Maximum</i>	1 470	517	402	1 238	206	1 185
<i>Médiane</i>	622	133	104	161	70	580
<i>Premier décile</i>	331	43	34	34	27	273
<i>Dernier décile</i>	1 315	272	212	281	193	963

Avaloir Duval

Pluie	Na ⁺	NH ₄ ⁺	N-NH ₄	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
96070504	400	161	125	138	259	1 068
96081017	270	139	108	197	37	348
96081116	778	1 472	1 145	668	82	788
96082200	652	622	484	455	115	770
96120308	1 152	1 067	830	660	210	820
97050500	817	939	730	307	230	868
97050604	178	206	160	64	62	388
97051600	235	344	268	23	21	445
97061115	670	144	112	159	156	723
97061317	683	111	86	187	33	310
97063000	296	72	56	95	21	190
97070413	265	44	35	90	21	288
<i>n</i>	12	12	12	12	12	12
<i>Moyenne</i>	533	444	345	253	104	584
<i>Ecart – type</i>	303	473	368	224	89	286
<i>Minimum</i>	178	44	35	23	21	190
<i>Maximum</i>	1 152	1 472	1 145	668	259	1 068
<i>Médiane</i>	526	183	143	173	72	584
<i>Premier décile</i>	238	76	59	66	21	290
<i>Dernier décile</i>	813	1 054	820	639	228	863

Avaloir Vieille du Temple

Pluie	Na ⁺	NH ₄ ⁺	N-NH ₄	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
96070504	526	178	138	87	119	698
96080614	396	28	22	141	99	998
96081017	604	17	13	320	123	1 135
96081116	930	117	91	604	193	3 335
96082017	3 109	461	359	1 468	700	2 263
96082200	630	50	39	435	128	1 083
97050500	852	278	216	312	243	923
97050604	78	94	73	51	128	635
97051600	178	111	86	38	33	440
97061115	1 426	322	251	519	86	555
97061317	2 248	117	91	683	82	385
97063000	252	17	13	79	82	245
97070413	822	89	69	199	33	630
<i>n</i>	13	13	13	13	13	13
<i>Moyenne</i>	927	144	112	380	158	1 025
<i>Ecart – type</i>	873	134	104	392	173	861
<i>Minimum</i>	78	17	13	38	33	245
<i>Maximum</i>	3 109	461	359	1 468	700	3 335
<i>Médiane</i>	630	111	86	312	119	698
<i>Premier décile</i>	193	19	15	57	43	396
<i>Dernier décile</i>	2 083	313	244	667	233	2 037

EAUX TRANSITANT A L'EXUTOIRE PAR TEMPS DE PLUIE

Pluie	Na ⁺	NH ₄ ⁺	N-NH ₄	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
96070504	926	506	393	225	259	1 508
96080614	1 139	306	238	501	300	2 010
96081017	1 352	478	372	678	210	1 580
96081116	2 083	1 083	843	1 744	305	3 030
96082017	2 887	1 083	843	1 455	436	3 248
96082200	2 326	483	376	1 043	313	1 923
96120308	9 835	2 422	1 884	5 064	827	3 775
97022412	3 378	1 311	1 020	1 535	350	1 733
97022615	2 674	1 217	946	908	354	2 613
97042514	870	1 189	925	205	309	1 585
97042620	374	528	410	28	210	1 395
97050500	1 409	1 322	1 028	153	370	2 533
97050604	1 130	689	536	138	292	1 738
97051600	1 035	694	540	302	107	1 810
97060710	1 522	350	272	509	86	1 498
97061115	1 787	915	712	279	185	1 000
97061317	1 191	717	557	189	148	760
97063000	661	239	186	225	70	358
97070413	852	217	169	128	103	1 188
<i>n</i>	19	19	19	19	19	19
<i>Moyenne</i>	1 970	829	645	806	276	1 857
<i>Ecart – type</i>	2 067	535	416	1 157	171	860
<i>Minimum</i>	374	217	169	28	70	358
<i>Maximum</i>	9 835	2 422	1 884	5 064	827	3 775
<i>Médiane</i>	1 352	694	540	302	292	1 733
<i>Premier décile</i>	814	292	227	136	100	952
<i>Dernier décile</i>	2 985	1 313	1 021	1 576	384	3 074

Annexe IV.12 : Teneurs métalliques particulières de Cadmium, de Cuivre, de Plomb et de Zinc dans les 5 fractions extraites par la spéciation géochimique (valeurs en mg.kg^{-1} m.s.)

Les extractions séquentielles ont été réalisées sur des échantillons prélevés dans le réseau d'assainissement (dépôts réseau), sur la rue (dépôts de rue), au niveau des avaloirs (Vieille du Temple et Duval) et de l'exutoire par temps de pluie, et à l'exutoire par temps sec. Les fractions géochimiques ①, ②, ③, ④, et ⑤ correspondent respectivement aux métaux échangeables, acido-solubles, réductibles, oxydables et résiduels. Le numéro ⑥ est la somme des 5 fractions.

Cadmium

	Echantillon	Date	①	②	③	④	⑤	⑥
<i>Dépôts réseau</i>	<i>Rivoli < 400μ</i>	10/09/97	0,00	0,00	0,01	2,84	0,12	2,97
	<i>Rivoli > 400μ</i>	10/09/97	0,00	0,00	0,03	0,22	0,07	0,32
	<i>St Gilles < 400μ</i>	10/09/97	0,00	0,01	4,18	2,23	0,09	6,50
	<i>St Gilles > 400μ</i>	10/09/97	0,00	0,00	0,79	0,59	0,11	1,49
	<i>VdT < 400μ</i>	10/09/97	0,00	0,00	2,70	4,12	0,26	7,07
	<i>VdT > 400μ</i>	10/09/97	0,00	0,00	1,54	0,72	0,19	2,45
	<i>VdT A1 < 400μ</i>	06/01/98	0,00	0,01	5,16	4,62	0,27	10,06
	<i>VdT A1 > 400μ</i>	06/01/98	0,00	0,01	2,28	3,00	0,22	5,51
	<i>VdT A2 < 400μ</i>	06/01/98	0,03	0,01	7,51	3,63	0,17	11,35
	<i>VdT A2 > 400μ</i>	06/01/98	0,00	0,01	3,51	1,86	0,24	5,62
	<i>VdT B1 < 400μ</i>	06/01/98	0,00	0,01	5,61	1,42	0,09	7,13
	<i>VdT B1 > 400μ</i>	06/01/98	0,00	0,01	3,36	2,38	0,05	5,80
	<i>VdT B2 < 400μ</i>	06/01/98	0,00	0,01	7,62	4,15	0,35	12,12
	<i>VdT B2 > 400μ</i>	06/01/98	0,00	0,01	2,48	2,76	1,08	6,34
	<i>St Gilles C < 400μ</i>	13/01/98	0,00	0,01	2,13	0,26	2,74	5,14
	<i>St Gilles C > 400μ</i>	13/01/98	0,00	0,01	0,93	2,43	15,91	19,27
<i>Dépôts de rue</i>	<i>Trottoir</i>	24/02/98	0,01	2,51	3,35	0,55	0,06	6,49
	<i>Caniveau</i>	24/02/98	0,07	0,01	0,11	0,01	0,01	0,21
	<i>Chaussée</i>	24/02/98	0,32	1,36	1,00	0,31	0,03	3,02
<i>Echantillons de Temps de pluie</i>	<i>Duval</i>	07/11/97	0,16	0,02	0,28	0,01	0,01	0,47
	<i>VdT</i>	07/11/97	0,08	0,49	0,30	0,03	0,01	0,92
	<i>Exutoire</i>	07/11/97	0,05	0,00	1,03	0,58	0,01	1,68
<i>Echantillon de Temps sec</i>	<i>Exutoire</i>	07/11/97	0,00	0,01	0,23	0,01	0,00	0,25

Cuivre

	Echantillon	Date	①	②	③	④	⑤	⑥
Dépôts réseau	<i>Rivoli < 400μ</i>	10/09/97	0,8	0,5	0,7	482,2	134,0	618,3
	<i>Rivoli > 400μ</i>	10/09/97	0,1	0,1	0,2	122,4	57,8	180,6
	<i>St Gilles < 400μ</i>	10/09/97	2,6	3,1	1,6	1 027,5	102,8	1 137,6
	<i>St Gilles > 400μ</i>	10/09/97	0,0	0,0	0,5	72,3	148,4	221,2
	<i>VdT < 400μ</i>	10/09/97	0,9	0,8	0,6	1 133,9	136,1	1 272,3
	<i>VdT > 400μ</i>	10/09/97	0,1	0,1	0,4	276,0	160,2	436,8
	<i>VdT A1 < 400μ</i>	06/01/98	2,3	3,8	1,8	2 181,9	347,5	2 537,3
	<i>VdT A1 > 400μ</i>	06/01/98	0,1	0,2	0,5	482,9	285,1	768,8
	<i>VdT A2 < 400μ</i>	06/01/98	5,4	2,6	6,1	2 156,2	191,3	2 361,6
	<i>VdT A2 > 400μ</i>	06/01/98	0,2	0,6	2,1	324,2	78,7	405,8
	<i>VdT B1 < 400μ</i>	06/01/98	1,2	2,7	4,0	870,2	130,4	1 008,6
	<i>VdT B1 > 400μ</i>	06/01/98	0,3	1,1	0,3	368,9	348,4	719,0
	<i>VdT B2 < 400μ</i>	06/01/98	0,8	3,3	5,9	1 253,7	176,3	1 439,9
	<i>VdT B2 > 400μ</i>	06/01/98	0,0	2,6	0,2	239,8	426,8	669,4
	<i>St Gilles C < 400μ</i>	13/01/98	0,9	2,1	0,8	285,1	807,0	1 095,9
<i>St Gilles C > 400μ</i>	13/01/98	0,0	0,1	0,4	14,8	287,4	302,7	
Dépôts de rue	<i>Trottoir</i>	24/02/98	6,4	9,0	4,8	186,2	54,4	260,8
	<i>Caniveau</i>	24/02/98	9,8	3,9	13,8	87,7	2 365,3	2 480,5
	<i>Chaussée</i>	24/02/98	14,7	11,7	8,8	243,4	103,6	382,1
Echantillons de temps de pluie	<i>Duval</i>	07/11/97	5,7	15,6	2,9	65,9	10,9	101,0
	<i>VdT</i>	07/11/97	4,7	3,1	2,0	74,1	16,0	99,9
	<i>Exutoire</i>	07/11/97	1,2	2,5	0,3	39,1	3,7	46,9
Echantillon de Temps sec	<i>Exutoire</i>	07/11/97	1,3	1,6	0,4	27,0	2,8	33,1

Fer

	Echantillon	Date	①	②	③	④	⑤	⑥
<i>Dépôts réseau</i>	<i>Rivoli < 400μ</i>	10/09/97	377	4 005	53 395	7 527	4 126	69 429
	<i>Rivoli > 400μ</i>	10/09/97	152	1 931	3 482	1 028	26 696	33 290
	<i>St Gilles < 400μ</i>	10/09/97	65	1 369	6 805	7 277	3 436	18 953
	<i>St Gilles > 400μ</i>	10/09/97	164	1 720	2 828	3 870	5 860	14 443
	<i>VdT < 400μ</i>	10/09/97	258	2 316	11 633	5 650	5 749	25 605
	<i>VdT > 400μ</i>	10/09/97	214	1 243	7 309	3 495	8 465	20 725
	<i>VdT A1 < 400μ</i>	06/01/98	35	1 834	7 731	4 837	123 206	137 644
	<i>VdT A1 > 400μ</i>	06/01/98	42	3 142	7 066	6 770	146 921	163 941
	<i>VdT A2 < 400μ</i>	06/01/98	80	3 799	10 746	3 231	117 901	135 757
	<i>VdT A2 > 400μ</i>	06/01/98	58	3 438	9 451	3 197	159 981	176 126
	<i>VdT B1 < 400μ</i>	06/01/98	143	5 755	19 918	4 894	153 088	183 798
	<i>VdT B1 > 400μ</i>	06/01/98	44	4 059	18 048	6 879	597 919	626 949
	<i>VdT B2 < 400μ</i>	06/01/98	66	1 964	17 009	3 821	113 514	136 374
	<i>VdT B2 > 400μ</i>	06/01/98	101	4 586	17 575	1 597	378 777	402 636
	<i>St Gilles C < 400μ</i>	13/01/98	72	2 450	13 987	6	178 940	195 456
<i>St Gilles C > 400μ</i>	13/01/98	116	2 385	6 979	52	293 097	302 629	
<i>Dépôts de rue</i>	<i>Trottoir</i>	24/02/98	4	84	4 546	6 541	34 129	45 304
	<i>Caniveau</i>	24/02/98	1	628	2 963	2 559	19 356	25 507
	<i>Chaussée</i>	24/02/98	4	449	7 182	6 844	44 603	59 081
<i>Echantillons de temps de pluie</i>	<i>Duval</i>	07/11/97	14	61	2 963	740	4 593	8 371
	<i>VdT</i>	07/11/97	13	78	1 425	1 533	5 268	8 317
	<i>Exutoire</i>	07/11/97	14	53	493	254	729	1 543
<i>Echantillon de Temps sec</i>	<i>Exutoire</i>	07/11/97	10	30	230	107	400	777

Manganèse

	Echantillon	Date	①	②	③	④	⑤	⑥
<i>Dépôts réseau</i>	<i>Rivoli < 400μ</i>	10/09/97	4,7	38,2	48,1	11,6	24,4	126,9
	<i>Rivoli > 400μ</i>	10/09/97	7,1	31,5	122,9	17,6	161,2	340,2
	<i>St Gilles < 400μ</i>	10/09/97	4,9	32,9	68,6	19,1	44,9	170,4
	<i>St Gilles > 400μ</i>	10/09/97	7,9	23,5	62,4	22,7	51,5	167,9
	<i>VdT < 400μ</i>	10/09/97	7,0	34,6	84,3	34,4	75,6	236,0
	<i>VdT > 400μ</i>	10/09/97	5,0	21,4	57,9	26,5	65,2	176,0
	<i>VdT A1 < 400μ</i>	06/01/98	14,2	64,8	140,4	51,0	182,3	452,7
	<i>VdT A1 > 400μ</i>	06/01/98	15,1	59,4	111,4	48,6	166,7	401,2
	<i>VdT A2 < 400μ</i>	06/01/98	11,3	54,1	110,4	25,4	175,7	376,9
	<i>VdT A2 > 400μ</i>	06/01/98	8,7	61,9	200,5	36,5	215,9	523,5
	<i>VdT B1 < 400μ</i>	06/01/98	12,5	66,0	75,5	14,8	122,4	291,1
	<i>VdT B1 > 400μ</i>	06/01/98	16,4	72,3	324,7	154,5	473,2	1 041,0
	<i>VdT B2 < 400μ</i>	06/01/98	7,6	72,9	140,2	48,3	166,1	435,1
	<i>VdT B2 > 400μ</i>	06/01/98	36,4	103,6	207,2	102,7	318,9	768,8
	<i>St Gilles C < 400μ</i>	13/01/98	4,5	22,0	61,2	1,2	87,5	176,4
<i>St Gilles C > 400μ</i>	13/01/98	17,2	44,1	124,9	7,5	82,8	276,4	
<i>Dépôts de rue</i>	<i>Trottoir</i>	24/02/98	4,2	57,6	158,0	26,6	112,9	359,3
	<i>Caniveau</i>	24/02/98	6,7	14,4	38,2	14,6	57,1	131,0
	<i>Chaussée</i>	24/02/98	15,8	56,8	97,9	23,4	130,2	324,1
<i>Echantillons de temps de pluie</i>	<i>Duval</i>	07/11/97	20,0	60,6	38,6	2,5	12,9	134,7
	<i>VdT</i>	07/11/97	0,4	21,1	26,1	4,8	2,8	55,3
	<i>Exutoire</i>	07/11/97	2,1	7,3	6,8	1,0	1,8	18,9
<i>Echantillon de Temps sec</i>	<i>Exutoire</i>	07/11/97	1,2	9,3	4,1	0,5	0,5	15,7

Plomb

	Echantillon	Date	①	②	③	④	⑤	⑥
Dépôts réseau	<i>Rivoli < 400μ</i>	10/09/97	0,7	0,6	60,4	1 245,8	50,0	1 357,4
	<i>Rivoli > 400μ</i>	10/09/97	1,2	2,1	2 121,0	991,3	71,7	3 187,2
	<i>St Gilles < 400μ</i>	10/09/97	1,1	1,3	904,9	731,1	66,2	1 704,6
	<i>St Gilles > 400μ</i>	10/09/97	0,3	0,6	699,7	509,7	77,2	1 287,6
	<i>VdT < 400μ</i>	10/09/97	0,6	1,2	1 255,8	1 259,8	108,9	2 626,3
	<i>VdT > 400μ</i>	10/09/97	0,2	0,2	615,5	486,5	96,3	1 198,6
	<i>VdT A1 < 400μ</i>	06/01/98	2,0	37,5	2 600,0	1 623,6	282,4	4 545,4
	<i>VdT A1 > 400μ</i>	06/01/98	0,2	9,9	1 022,7	1 246,3	144,4	2 423,4
	<i>VdT A2 < 400μ</i>	06/01/98	1,9	18,9	2 961,0	1 192,6	244,8	4 419,2
	<i>VdT A2 > 400μ</i>	06/01/98	0,3	21,5	951,1	861,9	94,5	1 929,3
	<i>VdT B1 < 400μ</i>	06/01/98	1,0	13,2	1 778,0	637,8	71,3	2 501,4
	<i>VdT B1 > 400μ</i>	06/01/98	0,9	52,8	2 715,8	1 093,6	386,8	4 249,9
	<i>VdT B2 < 400μ</i>	06/01/98	0,9	7,0	3 343,7	1 500,6	159,1	5 011,3
	<i>VdT B2 > 400μ</i>	06/01/98	0,0	0,1	552,3	382,3	1 234,3	2 169,1
	<i>St Gilles C < 400μ</i>	13/01/98	0,8	3,3	1 043,2	4,9	774,2	1 826,3
<i>St Gilles C > 400μ</i>	13/01/98	0,2	1,9	830,7	4,9	942,1	1 779,8	
Dépôts de rue	<i>Trottoir</i>	24/02/98	1,0	382,4	498,9	497,2	63,6	1 443,1
	<i>Caniveau</i>	24/02/98	21,1	372,1	237,2	103,0	29,9	763,2
	<i>Chaussée</i>	24/02/98	4,0	367,0	526,2	424,3	74,2	1 395,8
Echantillons de temps de pluie	<i>Duval</i>	07/11/97	9,1	259,1	97,8	23,6	6,7	396,3
	<i>VdT</i>	07/11/97	5,2	270,1	113,3	66,0	9,0	463,7
	<i>Exutoire</i>	07/11/97	3,8	34,4	103,3	19,5	1,3	162,4
Echantillon de Temps sec	<i>Exutoire</i>	07/11/97	0,8	25,2	29,4	6,0	0,5	61,9

Zinc

	Echantillon	Date	①	②	③	④	⑤	⑥
<i>Dépôts réseau</i>	<i>Rivoli < 400μ</i>	10/09/97	5	11	268	4 633	197	5 113
	<i>Rivoli > 400μ</i>	10/09/97	44	112	1 602	300	306	2 364
	<i>St Gilles < 400μ</i>	10/09/97	16	23	4 942	1 702	134	6 816
	<i>St Gilles > 400μ</i>	10/09/97	212	783	2 632	1 133	696	5 455
	<i>VdT < 400μ</i>	10/09/97	40	103	4 919	2 049	286	7 396
	<i>VdT > 400μ</i>	10/09/97	10	74	2 904	1 590	730	5 309
	<i>VdT A1 < 400μ</i>	06/01/98	92	934	6 326	2 055	331	9 738
	<i>VdT A1 > 400μ</i>	06/01/98	90	484	3 854	1 991	1 011	7 430
	<i>VdT A2 < 400μ</i>	06/01/98	116	598	6 110	1 394	262	8 480
	<i>VdT A2 > 400μ</i>	06/01/98	104	660	3 132	2 269	748	6 913
	<i>VdT B1 < 400μ</i>	06/01/98	13	252	6 337	760	129	7 492
	<i>VdT B1 > 400μ</i>	06/01/98	121	948	6 627	1 614	2 465	11 775
	<i>VdT B2 < 400μ</i>	06/01/98	8	42	7 083	1 436	181	8 749
	<i>VdT B2 > 400μ</i>	06/01/98	56	168	4 787	2 107	1 735	8 854
	<i>St Gilles C < 400μ</i>	13/01/98	32	70	3 392	112	1 094	4 700
<i>St Gilles C > 400μ</i>	13/01/98	132	162	2 209	104	1 314	3 921	
<i>Dépôts de rue</i>	<i>Trottoir</i>	24/02/98	89	1 576	956	337	90	3 049
	<i>Caniveau</i>	24/02/98	106	227	131	35	21	521
	<i>Chaussée</i>	24/02/98	44	848	753	223	95	1 963
<i>Echantillons de temps de pluie</i>	<i>Duval</i>	07/11/97	52	426	153	61	14	705
	<i>VdT</i>	07/11/97	11	541	184	65	18	819
	<i>Exutoire</i>	07/11/97	88	524	512	46	4	1 175
<i>Echantillon de Temps sec</i>	<i>Exutoire</i>	07/11/97	5	71	85	14	2	176



TRANSFERT ET EVOLUTION GEOCHIMIQUE DE LA POLLUTION METALLIQUE EN BASSIN VERSANT URBAIN



Plan du mémoire



Introduction



Chapitre I: Contexte expérimental et validation des méthodes analytiques



Chapitre II: Retombées atmosphériques de métaux traces et d'ions majeurs en région parisienne



Chapitre III: Dépôts de rue



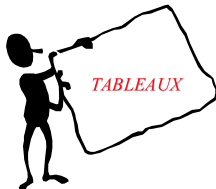
Chapitre IV: Eaux de ruissellement urbaines et eaux transitant à l'exutoire d'un réseau d'assainissement unitaire



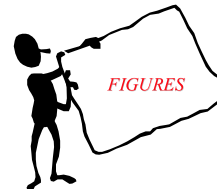
Chapitre V: Origines de la pollution métallique en milieu urbain et transfert des métaux traces en réseau d'assainissement unitaire



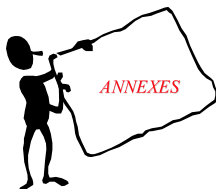
Conclusion générale et perspectives



Liste des Tableaux



Liste des Figures



Liste des Annexes



Publications

ANNEXES DU CHAPITRE V

Origines de la pollution métallique en milieu urbain et transfert
des métaux traces en réseau d'assainissement unitaire

**Annexe V.1 : Teneurs en Cadmium, en Cuivre, en Plomb et en Zinc
dans les dépôts du réseau d'assainissement unitaire du bassin versant
urbain du Marais à Paris (valeurs en mg.kg^{-1} m.s.)**

DEPOTS GROSSIERS (TYPES A ET B)

Fraction fine (< 400 μm)

Site	Date	Cadmium	Cuivre	Plomb	Zinc
<i>Rivoli < 400μ</i>	16/07/97	7,2	908	1 936	9 369
<i>Rivoli < 400μ</i>	10/09/97	1,1	871	2 268	3 253
<i>VdT < 400μ</i>	01/07/97	13,0	3 066	5 703	21 745
<i>VdT < 400μ</i>	10/09/97	1,8	505	1 255	3 000
<i>VdT A1 < 400μ</i>	06/01/98	5,8	1 256	2 339	5 507
<i>VdT A2 < 400μ</i>	06/01/98	2,7	737	1 535	2 615
<i>VdT B1 < 400μ</i>	06/01/98	2,5	359	1 053	1 851
<i>VdT B2 < 400μ</i>	06/01/98	5,1	712	1 902	4 047
<i>St-Gilles < 400μ</i>	08/07/97	18,0	2 705	3 829	13 901
<i>St Gilles < 400μ</i>	10/09/97	3,9	1 043	2 059	6 723
<i>St Gilles C < 400μ</i>	13/01/98	5,7	1 229	1 875	4 320
<i>Moyenne</i>		6,1	1 217	2 341	6 939
<i>Ecart – type</i>		5,1	872	1 329	6 038
<i>Minimum</i>		1,1	359	1 053	1 851
<i>Maximum</i>		18,0	3 066	5 703	21 745
<i>Médiane</i>		5,1	908	1 936	4 320
<i>Premier décile</i>		1,8	505	1 255	2 615
<i>Dernier décile</i>		13,0	2 705	3 829	13 901

Fraction grossière (> 400 μm)

Site	Date	Cadmium	Cuivre	Plomb	Zinc
<i>Rivoli < 400μ</i>	16/07/97	2,3	270	4916	4410
<i>Rivoli < 400μ</i>	10/09/97	0,3	175	4566	1436
<i>VdT < 400μ</i>	01/07/97	1,0	104	903	2421
<i>VdT < 400μ</i>	10/09/97	0,9	189	495	5486
<i>VdT A1 < 400μ</i>	06/01/98	1,9	358	1014	2599
<i>VdT A2 < 400μ</i>	06/01/98	0,9	261	33117	491
<i>VdT B1 < 400μ</i>	06/01/98	1,2	17	36	347
<i>VdT B2 < 400μ</i>	06/01/98	2,2	152	2564	3267
<i>St-Gilles < 400μ</i>	08/07/97	1,9	1657	1711	4130
<i>St Gilles < 400μ</i>	10/09/97	2,1	367	1369	4132
<i>St Gilles C < 400μ</i>	13/01/98	2,3	146	478	3022
<i>Moyenne</i>		1,5	336	4652	2886
<i>Ecart – type</i>		0,7	451	9578	1641
<i>Minimum</i>		0,3	17	36	347
<i>Maximum</i>		2,3	1657	33117	5486
<i>Médiane</i>		1,9	189	1369	3022
<i>Premier décile</i>		0,9	104	478	491
<i>Dernier décile</i>		2,3	367	4916	4410

Annexe V.2 : Comparaison entre les quantités métalliques entrant, érodées, sortantes par temps de pluie et stockées dans le réseau d'assainissement unitaire du bassin versant du Marais à Paris (valeurs en g par événement pluvieux)

Cadmium

Pluie	Cadmium entrant (eaux de ruissellement)	Cadmium érodé (dépôts)	Cadmium sortant (exutoire)	Cadmium stocks réseau
05/07/96	6,4	0,8	5,6	442
06/08/96	3,3	2,1	9,1	
20/08/96	0,9	0,8	6,8	
22/08/96	1,6	0,6	3,7	
03/12/96	0,6	0,3	1,7	
05/05/97	0,6	0,5	2,3	
06/05/97	1,1	1,0	7,4	
16/5/97	0,5	0,9	3,4	
11/06/97	0,4	0,4	3,4	
13/06/97	0,5	0,3	7,4	
30/06/97	1,0	1,2	3,1	

Cuivre

Pluie	Cuivre entrant (eaux de ruissellement)	Cuivre érodé (dépôts)	Cuivre sortant (exutoire)	Cuivre stocks réseau
05/07/96	251	114	655	64 936
06/08/96	208	322	944	
20/08/96	41	127	346	
22/08/96	42	83	246	
03/12/96	29	51	122	
05/05/97	31	72	191	
06/05/97	85	145	244	
16/5/97	88	136	290	
11/06/97	41	57	137	
13/06/97	49	52	209	
30/06/97	184	174	604	

Plomb

Pluie	Plomb entrant (eaux de ruissellement)	Plomb érodé (dépôts)	Plomb sortant (exutoire)	Plomb stocks réseau
05/07/96	2 090	105	1 457	222 256
06/08/96	1 783	299	1 218	
20/08/96	338	118	399	
22/08/96	452	77	550	
03/12/96	175	47	372	
05/05/97	199	66	206	
06/05/97	1 002	134	1 179	
16/5/97	903	126	1 045	
11/06/97	422	53	188	
13/06/97	206	48	622	
30/06/97	890	162	1 536	

Annexe V.3 : Estimations des quantités métalliques dissoutes échangées avec les particules en suspension et les stocks dans le réseau d'assainissement unitaire du bassin versant du Marais à Paris
(valeurs en g par événement pluvieux)

Cadmium

Pluie	Cadmium entrant (eaux de ruissellement)	Echange ① (adsorption sur les MES)	Echange ③ (adsorption sur les dépôts)	Cadmium sortant à l'exutoire
05/07/96	5,9	- 1,6	6,9	0,6
06/08/96	6,3	3,6	2,5	0,2
20/08/96	3,3	5,1	- 1,8	0,0
22/08/96	3,9	1,5	2,1	0,3
03/12/96	3,6	0,7	2,8	0,0
05/05/97	2,1	1,3	0,8	0,0
06/05/97	7,5	5,4	2,0	0,1
16/5/97	2,9	2,0	0,8	0,0
11/06/97	1,6	2,6	- 1,0	0,0
13/06/97	1,3	6,6	- 5,3	0,1
30/06/97	5,8	0,9	4,9	0,0

Cuivre

Pluie	Cuivre entrant (eaux de ruissellement)	Echange ① (adsorption sur les MES)	Echange ③ (adsorption sur les dépôts)	Cuivre sortant à l'exutoire
05/07/96	47	291	- 295	52
06/08/96	80	414	- 353	18
20/08/96	33	178	- 147	2
22/08/96	39	121	- 105	23
03/12/96	17	42	- 26	1
05/05/97	51	89	- 37	0
06/05/97	234	14	204	16
16/5/97	87	67	10	10
11/06/97	78	39	38	0
13/06/97	44	109	- 67	3
30/06/97	55	245	- 195	5

Plomb

Pluie	Plomb entrant	Echange ① (adsorption sur les MES)	Echange ③ (adsorption sur les dépôts)	Plomb sortant à l'exutoire
05/07/96	849	- 739	1 479	109
06/08/96	293	- 864	1 116	41
20/08/96	244	- 57	294	6
22/08/96	459	21	391	47
03/12/96	37	150	- 127	14
05/05/97	160	- 60	219	1
06/05/97	599	43	513	43
16/5/97	329	16	276	37
11/06/97	337	- 287	619	5
13/06/97	460	368	82	11
30/06/97	1 176	484	645	47



TRANSFERT ET EVOLUTION GEOCHIMIQUE DE LA POLLUTION METALLIQUE EN BASSIN VERSANT URBAIN



Plan du mémoire



Introduction



Chapitre I: Contexte expérimental et validation des méthodes analytiques



Chapitre II: Retombées atmosphériques de métaux traces et d'ions majeurs en région parisienne



Chapitre III: Dépôts de rue



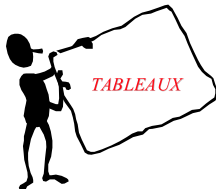
Chapitre IV: Eaux de ruissellement urbaines et eaux transitant à l'exutoire d'un réseau d'assainissement unitaire



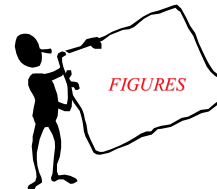
Chapitre V: Origines de la pollution métallique en milieu urbain et transfert des métaux traces en réseau d'assainissement unitaire



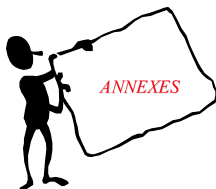
Conclusion générale et perspectives



Liste des Tableaux



Liste des Figures



Liste des Annexes



Publications



TRANSFERT ET EVOLUTION GEOCHIMIQUE DE LA POLLUTION METALLIQUE EN BASSIN VERSANT URBAIN



Plan du mémoire



Introduction



Chapitre I: Contexte expérimental et validation des méthodes analytiques



Chapitre II: Retombées atmosphériques de métaux traces et d'ions majeurs en région parisienne



Chapitre III: Dépôts de rue



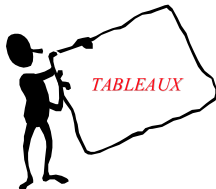
Chapitre IV: Eaux de ruissellement urbaines et eaux transitant à l'exutoire d'un réseau d'assainissement unitaire



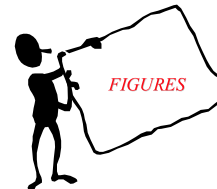
Chapitre V: Origines de la pollution métallique en milieu urbain et transfert des métaux traces en réseau d'assainissement unitaire



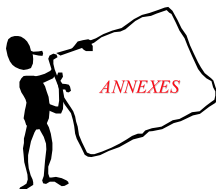
Conclusion générale et perspectives



Liste des Tableaux



Liste des Figures



Liste des Annexes



Publications